

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**E.A.P. DE FÍSICA**

**Estudio por espectroscopia Mössbauer de obsidianas  
arqueológicas peruanas**

**TESIS**

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

**AUTOR**

Chachi Rojas Ayala

**ASESOR**

Víctor A. Peña Rodríguez

Lima - Perú

1999

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**  
(Universidad del Perú, Decana de América)

**FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS**

**Escuela Académico Profesional de Física**



**“ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE  
OBSIDIANAS ARQUEOLOGICAS PERUANAS”**

Tesis para Optar el Título Profesional de

**LICENCIADO EN FISICA**

Sustentada por

**CHACHI ROJAS AYALA**

**LIMA – PERU**

**1999**

02054



*A Kari*

## AGRADECIMIENTOS

Mi más profundo agradecimiento y reconocimiento al Dr. Víctor A. Peña Rodríguez asesor de este trabajo, Profesor Principal de la Facultad de Ciencias Físicas Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por haberme orientado y sugerido durante el desarrollo del presente trabajo.

Mi agradecimiento muy especial al Grupo de Espectroscopia Mössbauer, de la Facultad de Ciencias Físicas Universidad Nacional Mayor de San Marcos, a mis compañeros J. Quispe M, J. Larrea J., J. Flores R. por el gran compañerismo y confianza mostrado; de igual modo a los profesores Angel Bustamante, Ismael Saavedra y Eusebio Torres, por sus constantes sugerencias y apoyo incondicional en la ejecución del presente trabajo.

Mi agradecimiento muy especial a la Arqueóloga Mercedes Delgado Agurto por su atenta y gentil colaboración en la gestión de todas las muestras usadas en el presente trabajo, así como su colaboración en la discusión referente al contexto arqueológico de las muestras.

Mi agradecimiento a los directivos del Museo de Arqueología y Antropología del Centro Cultural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por haber facilitado las muestras de obsidianas procedentes de la Colección MacNeish (secuencia de Ayacucho).

Mis agradecimientos a la Arqueóloga Susana Arce T. y la Dra. Anita Cook por facilitar las muestras de los sitios de Maymi y Casa Vieja, muestras pertenecientes al Museo Regional de Ica

Mi agradecimiento a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, especialmente a la Facultad de Ciencias Físicas por el apoyo y facilidades ofrecidas.

## RESUMEN

Un conjunto de utensilios de obsidianas arqueológicas peruanas procedentes de las secuencias de Ayacucho (Colección MacNeish) fechados a una edad 8000 – 3500 a.c. y de la Costa Sur del Perú (Sitios Maymi y Casa Vieja, Ica) correspondiente al periodo Horizonte Medio  $\cong$  800 d.c., son estudiadas a través de la espectroscopia Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$ . Asimismo, con la idea de un trabajo futuro de establecimiento de rutas de intercambio y estudio de procedencias en agrupamientos humanos sentados en la Cordillera de los Andes, se estudian algunas muestras de obsidianas de fuentes volcánicas próximas a los puntos de recolección.

El objetivo del presente trabajo se centra en la caracterización Mössbauer de un total 25 muestras de obsidianas, basados en la información proveniente del entorno local de átomos de Fe dentro de la estructura vidriosa de la obsidiana. Los resultados de este trabajo muestran una relación para la proporción  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , así como una comparación de los diferentes valores de los parámetros hiperfinos para cada una de las muestras analizadas.

Los estudios Mössbauer permiten también desprender la existencia de orden de corto alcance en las estructuras vidriosas de las obsidianas, así como determinar la presencia de óxidos de hierro, como la magnetita y hematita.

El presente trabajo consta de cuatro partes. La primera trata sobre la información acerca de las Obsidianas Peruanas, su ubicación, descripción, contexto arqueológico y otros datos conexos. La segunda muestra una revisión de los principios de la espectroscopia Mössbauer (EM), esto es la introducción de nociones básicas acerca del efecto Mössbauer, las interacciones hiperfinas y los parámetros Mössbauer. La tercera parte presenta el detalle experimental del trabajo, el proceso de adquisición de datos, así como el procesamiento de los datos obtenidos por la EM. En la última parte se presenta los análisis y resultados obtenidos en el presente el trabajo.

## ABSTRACT

A group of Peruvian archaeological obsidians utensils coming from the sequences of Ayacucho (MacNeish's collection) dated to an age 8000 - 3500 b.c. and of South Coast of the Peru (Maymi and Casa Vieja Sites, Ica) corresponding to the Middle horizon period  $\cong 800$  a.d., they are studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy. Likewise, with idea of a future work of establishment of trade routes and provenience studies in the prehistoric period on Los Andes, some obsidian samples of volcanic sources near to the gathering points are studied.

The objective of the present work is centered in characterization of a total 25 obsidians samples, based on the information coming from the local environment of atoms of iron inside the vitreous structure of the obsidian. The results of this work show a relationship for the proportion  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  and also the different values of the hyperfine parameters for each one of the analyzed samples.

The Mössbauer study also allows removing the existence of order of short reach in the vitreous structures of the obsidians, moreover it allows to determine the presence of iron oxides, as the magnetite and hematite.

The present work consists of four parts. The first one includes information the Peruvian Obsidians, their location, description, archaeological context and other data. The second one shows a revision of the principles of Mössbauer spectroscopy, that is to say, the Mössbauer effect, the hyperfine interactions and the Mössbauer parameters. The third part contains the experimental part of the work, the process of data acquisition, the processing of data obtained by Mössbauer spectroscopy. In finally the finishes part, the analyses and results obtained in this work is presented.

## INDICE

Dedicatoria. ....	ii
Agradecimientos .....	iii
Resumen. ....	iv
Abstract .....	v
Indice .....	vi
Lista de figuras . ....	viii
Lista de tablas .....	xi
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Obsidianas Arqueológicas</b> .....	01
1.1 Introducción .....	01
1.2 Las muestras peruanas .....	03
1.2.1 Procedencia .....	03
1.2.2 Uso de la obsidiana .....	10
1.3 Descripción .....	11
1.4 Modelo para el estudio de fuentes de obsidianas .....	13
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Espectroscopia Mössbauer</b> .....	16
2.1 Resonancia .....	16
2.2 Efecto Mössbauer .....	18
2.3 Interacciones hiperfinas .....	21
2.3.1 Corrimiento isomérico .....	24
2.3.2 Desdoblamiento cuadrupolar .....	26
2.3.3 Desdoblamiento magnético .....	30

2.3.4 La interacción combinada .....	34
2.4 Estados de oxidación del Fe. ....	36
2.5 Principales óxidos y hidróxidos de Fe. ....	37
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Parte Experimental</b> .....	41
3.1 Proceso de obtención de datos .....	41
3.1.1 Espectrómetro Mössbauer .....	41
3.1.2 Sistemas a bajas temperaturas .....	43
3.1.3 Espectros Mössbauer .....	44
3.2 Procesamiento de datos .....	46
3.2.1 Ajuste de espectros .....	46
3.2.2 Programa de ajuste de espectros Mössbauer NORMOS .....	47
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Análisis y Resultados</b> .....	49
4.1 Los espectros Mössbauer de las obsidianas. ....	49
4.1.1 Caracterización Mössbauer de las obsidianas .....	49
4.1.2 Las muestras CAR # 28 y CAR # 29. ....	52
4.1.3 La secuencia Maymi - Casa Vieja .....	55
4.1.4 Las Obsidianas Geológicas .....	55
4.2 Análisis de los grupos de obsidianas (QUAs - $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ ) .....	57
4.3 La relación ISO-QUA en obsidianas .....	60
4.4 El comportamiento de delocalización entre los cationes de Fe. ....	62
4.5 Identificación de óxidos de Fe en obsidianas .....	63
4.6 El comportamiento a temperaturas bajas .....	65
Conclusiones .....	67
Bibliografía .....	69

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Mapa indicando la ubicación de las secuencias de Ayacucho y Costa Sur del Perú .....	04
1.2 Mapa mostrando los sitios arqueológicos de la secuencia de Ayacucho (Colección MacNeish). 1 Sitio Puente, 2 Cueva Tambo, 3 Cueva Tukumachay y Cueva Chupas, 4 Cueva Jaywamachay .....	05
1.3 Mapa de la ubicación del sitio arqueológico de Maymi (Ica) .....	07
1.4 Mapa del sitio arqueológico de Casa Vieja (Valle Bajo de Ica) .....	08
1.5 Mapa de ubicación del sitio Geológico de Ccampatilla y Sencca, departamento de Ayacucho .....	09
2.1 Representación esquemática de la absorción resonante nuclear de rayos $\gamma$ y fluorescencia nuclear resonante .....	16
2.2 Esquema de decaimiento nuclear para la resonancia Mössbauer en $^{57}\text{Fe}$ .....	22
2.3 (a) Corrimiento de los niveles energéticos en el núcleo. (b) Espectro Mössbauer del acero inoxidable a temperatura ambiente, que muestra el desplazamiento del pico de absorción debido al corrimiento isomérico .....	26
2.4 (a) Desdoblamiento de los niveles nucleares del $^{57}\text{Fe}$ debido a la interacción cuadrupolar. (b) El espectro Mössbauer del Nitroprusiato de Sodio a temperatura ambiente, que muestra el desdoblamiento cuadrupolar resultante del absorbente .....	28
2.5 (a) Esquema de niveles de energía para la interacción magnética hiperfina. (b) Espectro Mössbauer de Fe- $\alpha$ a temperatura ambiente, mostrando la interacción magnética .....	32

2.6	Ilustración esquemática del efecto de pequeña perturbación cuadrupolar sobre el desdoblamiento magnético hiperfino ( $1/2 \rightarrow 3/2$ ) .....	35
2.7	Espectro Mössbauer de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a temperatura ambiente (TA)	38
2.8	Espectro Mössbauer de la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a temperatura ambiente (TA)	39
2.9	Espectro Mössbauer de la goethita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a temperatura ambiente (TA) ..	40
3.1	Diagrama esquemático del espectrómetro Mössbauer .....	44
3.2	Espectros Mössbauer experimental a temperatura ambiente (TA) de las muestras CAR No. 04, 11, 30, y 37 tomadas en una geometría de transmisión .....	45
3.3	Espectros Mössbauer de las muestras CAR No. 04 y 09 a 80 K .....	46
4.1	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente (TA) de las muestras arqueológicas de la secuencia de Ayacucho (Colección MacNeish). (a) Muestras con proporción importante de $\text{Fe}^{3+}$ . (b) Muestras con mayor presencia de $\text{Fe}^{3+}$ de la misma colección .....	50
4.2	Espectros Mössbauer de las muestras CAR # 29 y CAR # 28, mostrando los modelos de ajuste .....	54
4.3	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente (TA) de las muestras de la secuencia de Costa Sur. (a) Obsidianas arqueológicas del sitio Maymi (Dpto. de Ica). (b) Obsidianas arqueológicas del sitio de Casa Vieja. (c) Muestras M328 particular del sitio de Maymi. ....	56
4.4	Espectros Mössbauer de las obsidianas geológicas de los sitios de Ccampatilla (CCAMP) y Sencca (RYCA) a temperatura ambiente (TA) ...	57
4.5	Diagrama mostrando la razón de áreas para los sitios $\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{2+}$ en las obsidianas peruanas, notándose la diferencia para algunas muestras arqueológicas .....	58



4.6	Gráfico de los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes debido a los iones férrico y ferroso en las muestras de las obsidianas peruanas, tanto como las muestras geológicas como para las arqueológicas .....	59
4.7	Correlaciones del corrimiento isomérico (ISO) contra el desdoblamiento cuadrupolar (QUA) para los iones $\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{2+}$ en diferentes entornos de coordinación, para las muestras obsidianas arqueológicas y geológicas. El corrimiento isomérico esta ajustado respecto al $\text{Fe}-\alpha$ .....	61
4.8	Correlación de los corrimientos isoméricos para los iones $\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{2+}$ , obtenidos del espectro Mössbauer a temperatura ambiente (TA) de las obsidianas peruanas .....	62
4.9	Diagrama de los parámetros Mössbauer para los sitios magnéticos de las obsidianas peruanas, mostrando la correlación para los óxidos de Fe. El ISO es respecto a Fe metálico .....	64
4.10	(a) Espectros Mössbauer de la muestra CAR # 04 a temperatura ambiente (RT) y a temperatura de 80 K. (b) Espectros Mössbauer de la muestra CAR # 09 a temperatura ambiente (RT) y a temperatura 80 K. ....	65

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1.1 Algunos métodos de caracterización de las obsidiasnas .....	02
1.2 Descripción de las muestras arqueológicas y geológicas de las Obsidiasnas Peruanas .....	12
1.3 Cuadro de las principales fuentes de obsidiasnas descubiertas en el Perú, las cuales fueron las posibles lugares de abastecimiento para los antiguos pobladores .....	15
2.1 Probabilidades de transiciones entre los niveles de energía correspondiente al número cuántico magnético .....	31
2.2 Rangos aproximados de los corrimientos isoméricos (ISO) en mm/s de los iones de Fe más comunes. Estos valores son referidos al hierro metálico (Fe- $\alpha$ ) a temperatura ambiente ... ..	37
4.1 Parámetros hiperfinos Mössbauer de las Obsidiasnas Peruanas (no se incluyen las muestras CAR # 28 y 29). $\Delta E_Q \text{ Fe}^{3+}$ y $\Delta E_Q \text{ Fe}^{2+}$ son los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes; $\delta \text{ Fe}^{3+}$ y $\delta \text{ Fe}^{2+}$ los corrimientos isoméricos; para el ion $\text{Fe}^{2+}$ estos datos son referidos al sitio B de $\text{Fe}^{2+}$ .....	53
4.2 Parámetros hiperfinos Mössbauer de las obsidiasnas peruanas, para las muestras CAR # 28 y 29. $\Delta E_Q^{\text{Fe}^{3+}}$ , $\Delta E_Q^{\text{Fe}^{2+}}(\text{A})$ y $\Delta E_Q^{\text{Fe}^{2+}}(\text{B})$ son los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes; $\delta_{\text{Fe}^{3+}}$ , $\delta_{\text{Fe}^{2+}}(\text{A})$ y $\delta_{\text{Fe}^{2+}}(\text{B})$ los corrimientos isoméricos .....	54
4.3 Parámetros hiperfinos Mössbauer de las muestras CAR # 04 y 09 (Secuencia de Ayacucho) a temperatura ambiente (TA) y 80°K, $\Delta E_Q \text{ Fe}^{3+}$ , $\Delta E_Q \text{ Fe}^{2+}$ son los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes; $\delta \text{ Fe}^{3+}$ , $\delta \text{ Fe}^{2+}$ los corrimientos isoméricos .....	66

## CAPITULO 1

### OBSIDIANAS ARQUEOLOGICAS

#### 1.1 INTRODUCCION

La obsidiana es un vidrio natural originado por la actividad volcánica caracterizado por el fracturamiento concoidal, el cual produce lados agudos y permite precisión en su astillado. Es conocido que la obsidiana se origina del rápido enfriamiento de la lava viscosa rica en sílice, lo cual produce una mayoritaria estructura vítrea. La obsidiana posee un aspecto lustroso vítreo y posee mayor dureza que el vidrio comercial. La obsidiana geológica es escasamente utilizada en la manufactura de artefactos debido a su inestabilidad y desvitrificación, con lo cual pierde las cualidades de fractura. De esta forma la obsidiana adecuada para la producción de artefactos procede de formaciones geológicas recientes (generalmente terciarias, tanto del Paleogene y como del Neogene<sup>1</sup>). La relativa escasez de obsidiana, ha dado lugar a su intercambio a través de largas distancias; encontrándose artefactos en regiones geográficas donde no hay evidencias de canteras o afloramientos cercanos. Durante el Pleistoceno Final los habitantes del sitio Quebrada Jaguay, Arequipa, utilizaban obsidiana, como se evidencia en las muestras recuperadas en los componentes del Pleistoceno Final y el Holoceno Temprano II (11,105 +- 260/7500 +- 130, antes del presente<sup>2</sup>).

---

<sup>1</sup> Earth's Dynamic Systems. W.Kenneth Hamblin, Eric H. Christiansen. Seventh Edition. 1997, p.197. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ 07032.

<sup>2</sup> Quebrada Jaguay: Early South American Maritime Adaptations. Daniel H. Sandweiss et al. Science, Vol 281, September 1998, pp 1830-32.

En las últimas décadas de este siglo la espectroscopia Mössbauer fue adquiriendo mayor importancia, como una técnica de estudio para los diferentes campos de aplicación en la investigación científica. En arqueología, desde la década del 60 se han venido realizando estudios aplicados al análisis de obsidianas; sin embargo, la técnica de espectroscopia Mössbauer (EM) se ha utilizado en Europa desde la década del 70 (Schackley, 1998)<sup>1</sup>. En este campo la espectroscopia Mössbauer puede determinar las fuentes de aprovisionamiento de obsidiana; de esta manera, se pueden establecer las posibles redes de intercambio. La espectroscopia Mössbauer es una técnica cada vez más usada en las investigaciones arqueológicas, así como geológicas. Teniendo en cuenta el avance en el uso de la espectroscopia Mössbauer y siendo poca la información de trabajos específicos sobre obsidianas, esta tesis pretende ser una contribución de campo.

La importancia del vidrio natural (obsidiana), como un indicador de las rutas de intercambio en el período prehistórico es reflejado en la variedad de métodos analíticos aplicados para su caracterización. Los métodos pueden ser considerados bajo tres principales generalidades como se muestra en la Tabla 1.1

Descripción Física	Análisis Físico-Químico	Radioactividad Natural
Apariencia visual	Análisis químico (Silicato)	Datación K/Ar
Densidad	Espectroscopia de emisión óptica	Datación Rb/Sr
Índice de refracción	Fotometría de llama	Datación por trazas de fisión
Petrología de sección delgada	Fluorescencia de rayos X	Termo-luminiscencia
Difracción de rayos X	Espectroscopia de absorción	Actividad natural $\beta/\gamma$
Hidratación de oxidiana	atómica	Resonancia Paramagnética
	Espectrometría de masas PIXE	Electrónica (RPE)*
	Análisis por activación neutrónica	
	Reacciones de orden nuclear	

Tabla 1.1. Algunos métodos de caracterización de las obsidianas

<sup>1</sup> Archaeological Obsidian Studies. Method and Theory. Advances in Archaeological and Museum Science. Vol. 3. 1998. Edited by M. Steven Shackley.

En este trabajo se usa la Espectroscopia de absorción Mössbauer sobre el  $^{57}\text{Fe}$  para el estudio de obsidianas a través del conocimiento del entorno local de átomos de hierro dentro de la estructura vidriosa de la obsidiana.

Básica y tecnológicamente muy poco se conoce acerca de las obsidianas. El mayor interés de conocimiento de las propiedades de este vidrio volcánico viene desde el punto de vista arqueológico, así como del interés de físicos para mejor conocimiento de la microestructura de los vidrios, sus propiedades y posibles aplicaciones tecnológicas.

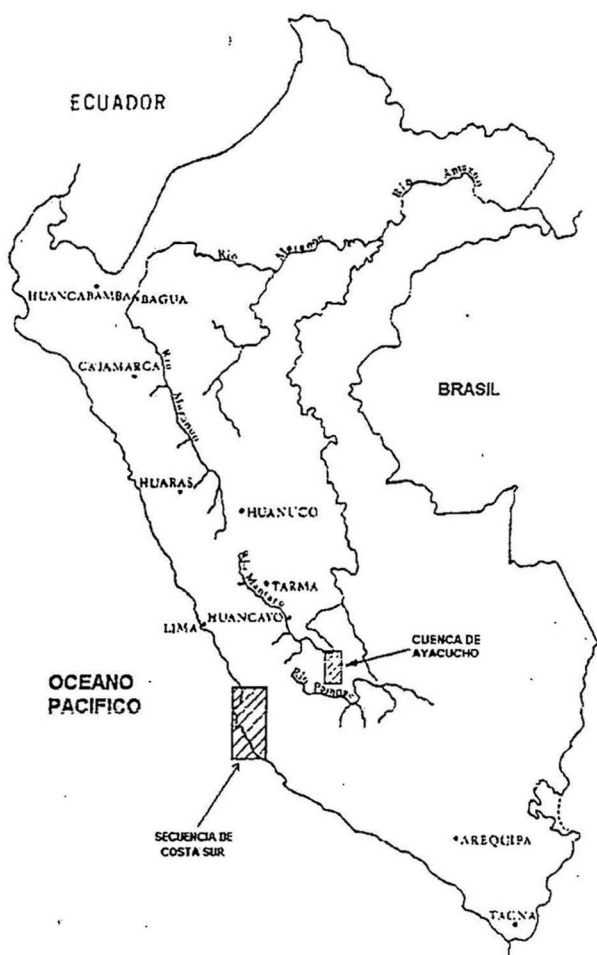
## 1.2 LAS MUESTRAS PERUANAS

Para el presente trabajo fueron seleccionadas muestras procedentes de la colección MacNeish de Ayacucho y las colecciones Maymi y Casa Vieja de la Costa Sur. Las muestras procedentes de Ayacucho, fueron facilitadas gracias a una gestión personal de la Arqueóloga Mercedes Delgado A., y corresponden a un conjunto valioso de muestras pertenecientes al Museo de Arqueología y Antropología del Centro Cultural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Las muestras de Maymi y Casa Vieja fueron facilitadas por la Arqueóloga Susana Arce T. y la Dra. Anita Cook.

### 1.2.1 Procedencia (sitios)

#### *La colección MacNeish de Ayacucho*

La figura 1.1 muestra la ubicación de muestras de obsidianas de las secuencias Ayacucho [01] y Costa Sur. En particular las muestras de la secuencia de Ayacucho provienen de sitios siguientes:



**Figura 1.1** Mapa indicando la ubicación de las secuencias de Ayacucho y Costa Sur del Perú.

Se encuentra localizada sobre el paso al este de la cuenca de Ayacucho, justo cerca de la carretera de Quinua a Tambo (figura 1.2), sobre una altura de 4000 m. Literalmente es la conexión del bosque matorral húmedo a la tundra.

*- Cueva de Jaywamachay.*

Correspondiente a las fases Puente y Jaywa (8000-5000 a.c.). Se encuentra localizado al sur-oeste de Ayacucho cerca al kilómetro 44 de la carretera Ayacucho-Pisco (Fig.1.2), sobre las riberas del río Cachi. Se encuentra a una altura de 3400 m sobre el

*- Sitio Puente.*

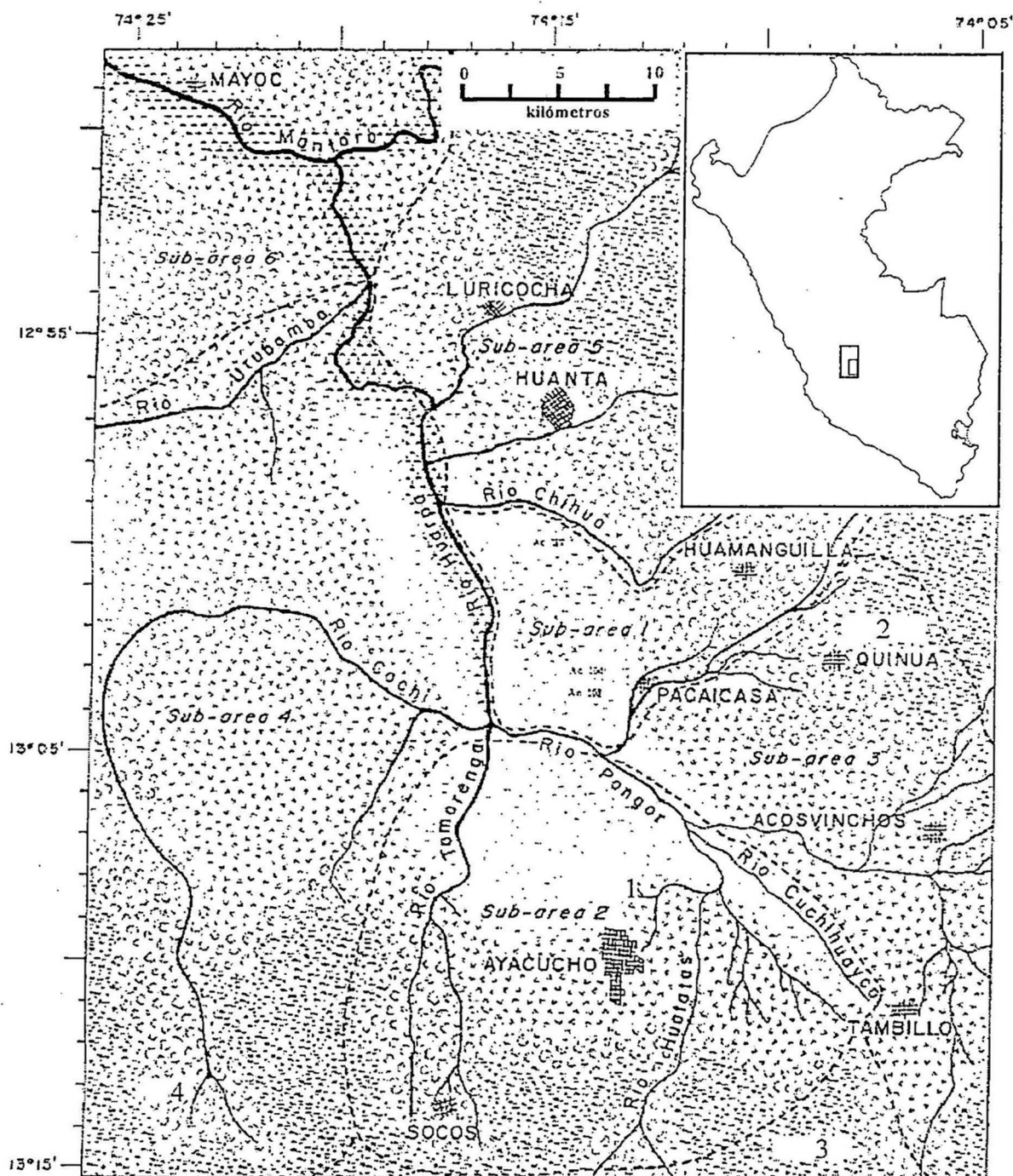
Correspondiente a las fases<sup>1</sup> Piki, Jaywa y Puente (8000-5000 a.c.). Este sitio se encuentra sobre pendientes empinadas del lado de una colina (figura 1.2), encima de un ojo de agua sobre la hacienda de Wichgana a 4 Km de Ayacucho [01]. Esta cuesta o pendiente, evidentemente, es el remanente erosionado de una terraza que originalmente habría sido una cueva de depósito, que ahora es expuesto por colapso y erosión de la cubierta (techo).

*- Cueva de Tambo.*

Correspondiente a las fases Puente y Jaywa (8000-5000 a.c.). Se

<sup>1</sup> Fase: Componentes similares para más de un sitio. Están limitados a una localidad o región, y se expanden por un período relativamente limitado. Diferentes rasgos culturales distinguen a una fase de otra [31].

nivel del mar, en la zona forestal húmeda[02], diferente a la zona del Sitio Puente. La cueva es un refugio rocoso largo esquinado cerca de 25 m de largo y 5 ó 6 m de profundidad.



**Figura 1.2** Mapa mostrando los sitios arqueológicos de la secuencia de Ayacucho (Colección MacNeish). 1 Sitio Puente, 2 Cueva Tambo, 3 Cueva Tukumachay y Cueva Chupas, 4 Cueva Jaywamachay.



- *Sitio Abierto.*

Campamento abierto. Situado cerca a Lauricocha (al sur), sitio con presencia de microbandas. Corresponde a la fase Cachi (3100 a.c. - 1750 a.c.), etapa de tránsito de cazadores - recolectores a inicios de agricultores aldeanos; una muestra arqueológica fue analizada (# 37).

- *Cueva de Chupas.*

Cueva excavada en siete capas estratigráficas. Tenemos dos muestras de distintas zonas de este sitio (CAR # 33 y 34).

***Las muestras de la Costa Sur del Perú***

En cuanto a las muestras de la Costa Sur del Perú, consideramos dos sitios arqueológicos; Maymi y Casa Vieja, ambos del mismo período, Horizonte Medio.

- *Maymi (Valle de Pisco, Ica).*

Maymi se encuentra ubicado en el valle de Pisco, departamento de Ica. A 13 Km del Océano Pacífico, sobre una terraza en la margen norte del río Pisco, a unos 126 m sobre el nivel del mar, en el distrito de San Clemente, provincia de Pisco, (figura 1.3). Corresponde al Horizonte Medio (800 d.c.). La terraza del sitio Maymi; presenta vegetación sólo a lo largo de los canales de irrigación que se encuentran en su periferia. El área es afectada por la humedad, inviernos neblinosos con breves lloviznas ocasionales y veranos secos. Presenta también, formaciones salitrosas, lo que constituye un problema regional [03]. Seis muestras de obsidianas de este sitio fueron analizadas.



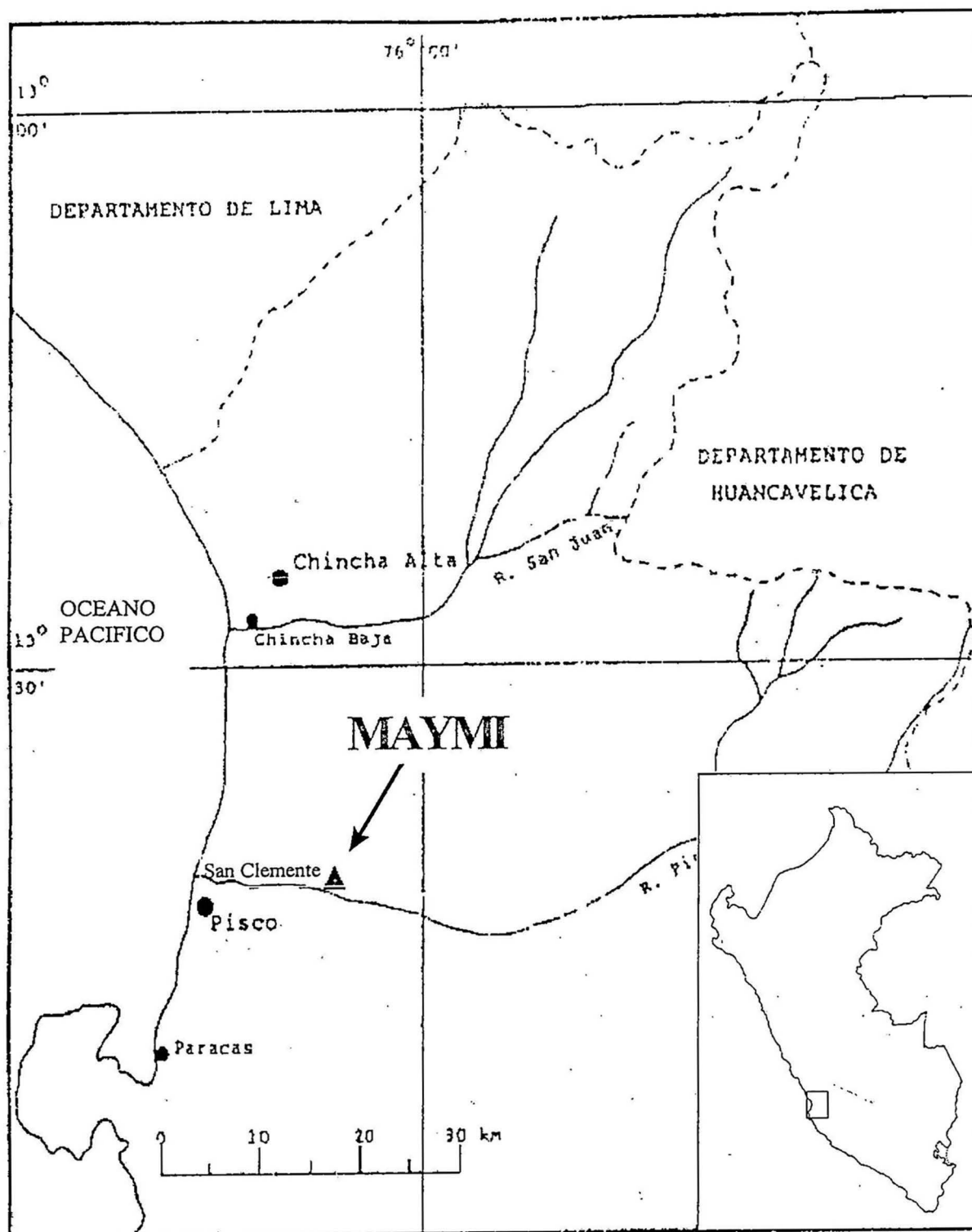


Figura 1.3. Mapa de la ubicación del sitio arqueológico de Maymi (Ica)

- Casa Vieja (Valle Bajo de Ica).

También correspondiente al Horizonte Medio (800 d.c.). El sitio arqueológico de Casa Vieja se ubica en la margen Este, adyacente al río Ica, en Callango, distrito de Ocucaje, parte baja del valle de Ica [03]. Tiene una extensión aproximada de 21 hectáreas, de las cuales 9 corresponden al área con mayor densidad de restos arqueológicos (figura 1.4). En este trabajo analizamos cuatro muestras arqueológicas pertenecientes a este contexto.

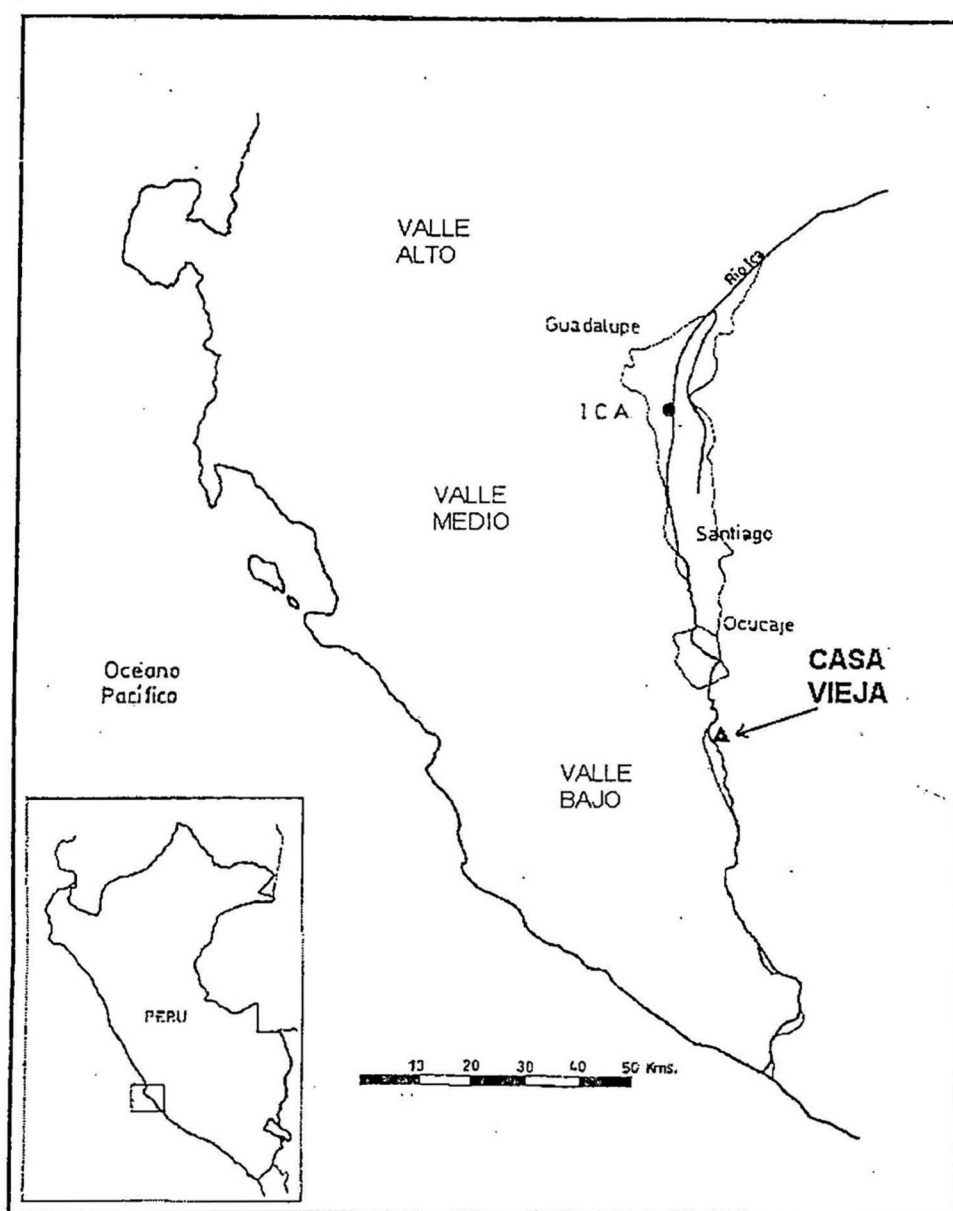


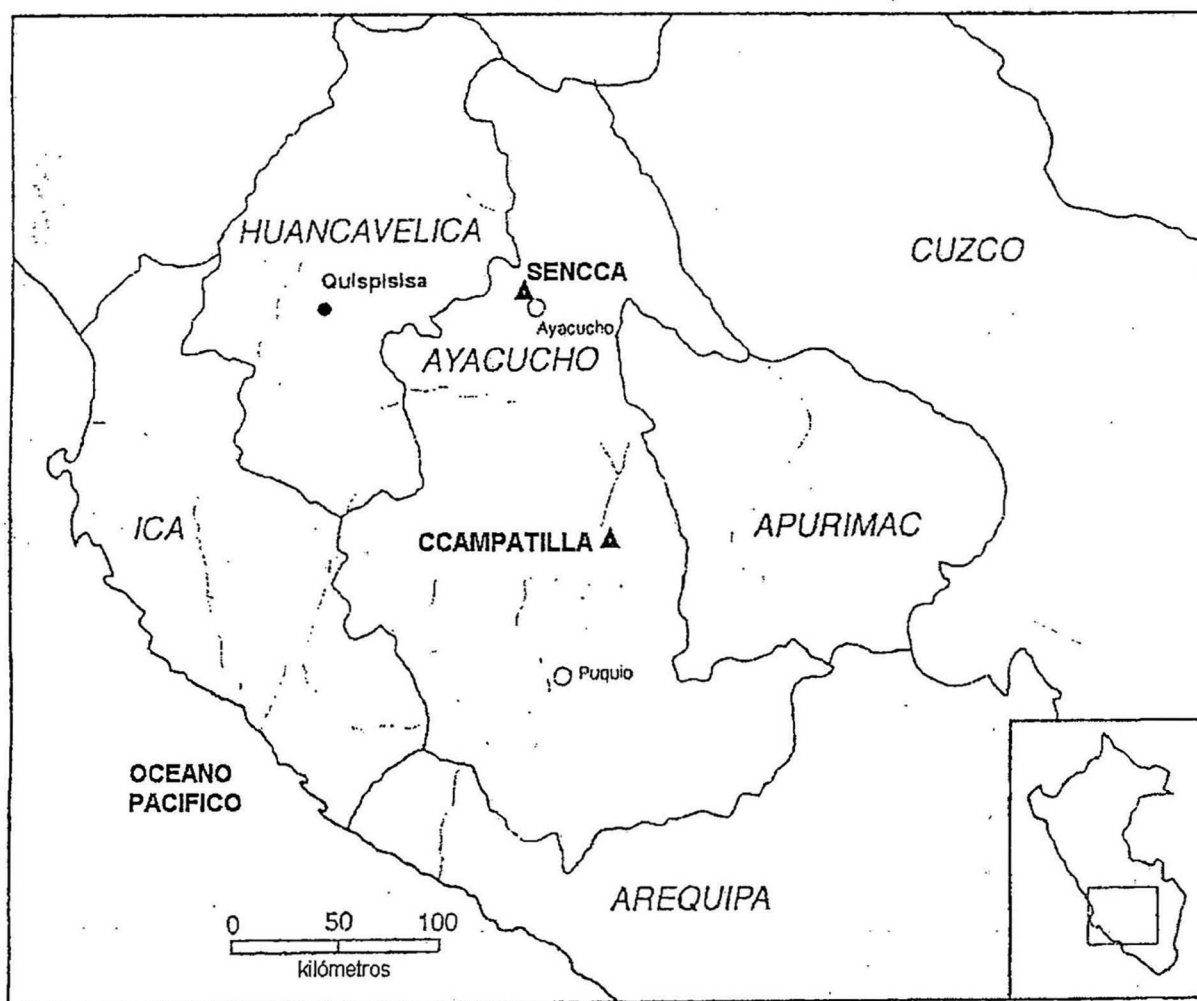
Figura 1.4 Mapa del sitio arqueológico de Casa Vieja (Valle Bajo de Ica).

## Fuentes

Por el lado de las obsidianas geológicas tenemos las fuentes procedentes de:

- *Ccampatilla*,

La fuente Ccampatilla está localizada a 3-4 Km del Este-Noreste del pueblo de Huaycahuacho, margen derecha del río Sondongo, provincia de Lucanas, departamento de Ayacucho (Figura 1.5). Este se encuentra cerca de 55 Km al Norte en línea recta del pueblo de Puquio (latitud - longitud:  $14^{\circ}13'S$  -  $73^{\circ}5'O$ ) y a 125 Km al Sur de la ciudad de Ayacucho.



**Figura 1.5** Mapa de ubicación del sitio Geológico de Ccampatilla y Sencca, departamento de Ayacucho

Este sitio se encuentra a mas de 4000 m sobre el nivel del mar, presentando mesetas anchas que rodean el valle en el lado Este, Oeste y Sur. En esta zona se encontraron afloramiento de obsidiana. El afloramiento mayor se localiza a lo largo del lado Norte de la cordillera Ccampatilla, donde módulos de obsidiana fueron observados en un depósito a una altura de 3500 m sobre el nivel del mar [04].

- *Sencca*.

Afloramiento de obsidiana que se ubica cerca a la ciudad de Ayacucho. Entre los ríos de Yucca y Cachi

### 1.2.2 Uso de la obsidiana

La obsidiana como una piedra volcánica fue utilizada por los antiguos pobladores en diferentes formas, especialmente como herramientas. A fin de determinar las rutas de intercambio de obsidiana en el antiguo Perú, es necesario comprender el papel desempeñado por la obsidiana en la sociedad andina, que probablemente fue variado, cambió según los sistemas económicos locales, tradiciones culturales regionales, dificultad en la obtención de la obsidiana y otros factores [05].

La obsidiana fue utilizada casi exclusivamente para hacer artefactos, tales como raspadores unifaciales, perforadores, grabadores y cuchillos [05]. Las obsidianas utilizadas como proyectiles tienen la forma de puntas, variando considerablemente en tamaño, forma y modo de astillarse. Muchas de éstas se usaron como puntas de flecha para lanzas arrojadizas. La obsidiana fue usada como un arma de guerra, así como arma para cazar animales salvajes. Un vaso de Nazca (MNAAHP), presenta una escena de caza en la que puntas de obsidiana cruzan al aire hacia varios camélidos silvestres (podrían ser guanacos).

La obsidiana tuvo probablemente un papel importante en las actividades diarias de subsistencia de los antiguos pueblos andinos, especialmente para el *destazamiento* de animales y el *despellejamiento* de los camélidos.

A partir de las evidencias arqueológicas, puede inferirse el carácter utilitario de la obsidiana durante el período de los cazadores - recolectores. Posteriormente también se usó como objetos ceremoniales.

En el Perú actual no se usa la obsidiana. En realidad, el único caso verificado de uso moderno se da en la medicina folklórica del área de Tuqsa, provincia de Canchis, Cusco. Se cree que tiene poderes curativos. El uso medicinal de la obsidiana se produjo en los primeros tiempos coloniales. Actualmente, la obsidiana es usada y comercializada como un objeto valioso (en forma de joyas) [05].

### 1.3 DESCRIPCION

Las muestras arqueológicas estudiadas en el presente trabajo corresponden a fragmentos de obsidianas pertenecientes a las colecciones siguientes:

Colección MacNeish de Ayacucho (Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos),

Colección Proyecto Arqueológico Maymi Valle de Pisco. Ica (Museo Regional de Ica), y

Colección Proyecto Arqueológico Casa Vieja (Valle Bajo de Ica).

Para la mejor descripción de las muestras se presenta la siguiente tabla:

Muestra	T <sup>1</sup>	Color	Sitio	Ubicación (Fases)	Edad
<i>Colección MacNeish</i>					
CAR 04	A	Negro	Puente	Sitio Puente (Piki, Jaywa y Puente)	8000 – 3800 ac
CAR 09	A	Negro	Tambo	Cueva Tambo (Puente y Jaywa)	8000 – 5000 ac
CAR 11	A	Negro	Jaywachay	Cueva Jaywachay (Puente y Jaywa)	8000 – 5000 ac
CAR 17	A	Negro	Jaywachay	Cueva Jaywachay (Puente y Jaywa)	8000 – 5000 ac
CAR 28	A	Negro	Tukumachay	Cueva Tukumachay (Piki)	5000 – 3800 ac
CAR 29	A	Negro	Tukumachay	Cueva Tukumachay (Piki)	5000 – 3800 ac
CAR 30	A	Marrón	Tukumachay	Cueva Tukumachay (Piki)	5000 – 3800 ac
CAR 31	A	Negro	Chupas	Cueva de Chupas	5440 ac. – 800 d.c.
CAR 33	A	Negro	Chupas	Cueva de Chupas	
CAR 34	A	Negro	Chupas	Cueva de Chupas	
CAR 37	A	Negro	Cachi	Sitio abierto (Cachi)	3100 – 1750 ac
<i>Maymi</i>					
M055	A	Negro	Maymi	Valle de Pisco, Ica (Horizonte Medio)	800 dc
M248-4	A	Negro	Maymi	Valle de Pisco, Ica (Horizonte Medio)	800 dc
M248-5	A	Negro	Maymi	Valle de Pisco, Ica (Horizonte Medio)	800 dc
M282	A	Negro	Maymi	Valle de Pisco, Ica (Horizonte Medio)	800 dc
M328	A	Marrón	Maymi	Valle de Pisco, Ica (Horizonte Medio)	800 dc
M343	A	Negro	Maymi	Valle de Pisco, Ica (Horizonte Medio)	800 dc
<i>Casa Vieja</i>					
#1001A	A	Negro	Casa Vieja	Valle Bajo de Ica (Horizonte Medio)	800 dc
#1001B	A	Negro	Casa Vieja	Valle Bajo de Ica (Horizonte Medio)	800 dc
#0292	A	Negro	Casa Vieja	Valle Bajo de Ica (Horizonte Medio)	800 dc
#5507	A	Negro	Casa Vieja	Valle Bajo de Ica (Horizonte Medio)	800 dc
<i>Ccampatilla<sup>2</sup></i>					
CCAMP	G	Negro	Ccampatilla	Afloramiento de Ccampatilla, Lucanas	Ts
<i>Sencca<sup>3</sup></i>					
RYCA	G	Negro	Sencca	Afloramiento de Sencca, Ayacucho	Ts
<i>Cotallalli<sup>4</sup></i>					
COT01	G	Negro	Cotallalli	Valle del Colca	Ts
COT02	G	Negro	Cotallalli	Valle del Colca	Ts

Tabla.1.2 Descripción de las muestras arqueológicas y geológicas de las Obsidias Peruanas.

<sup>1</sup> A, Arqueológica; G, Geológica

<sup>2</sup> Fuente (Cantera) de Ccampatilla, Lucanas. Ayacucho

<sup>3</sup> Afloramiento (Cantera) de Sencca, Ayacucho. (Ing. de Minas UNMSM)

<sup>4</sup> Cantera de Cotallalli. Valle del Colca.

#### 1.4 MODELO PARA EL ESTUDIO DE FUENTES DE OBSIDIANAS.

Mientras que el uso de estudios geoquímicos de artefactos de obsidianas ha llegado a ser una estrategia rutinaria en muchas investigaciones arqueológicas, los estudios de fuentes de obsidianas son aún relativamente desconocidos.

A menudo la investigación de una fuente geológica sola y su entorno contribuyen a contribuir a una mejor aproximación en los estudios de caracterización y proveen una forma muy útil de estudio para la ubicación de rutas de intercambio existente entre los antiguos pobladores. El avance de un estudio de una fuente obsidiana puede variar desde una investigación de una fuente sola hasta un inventario y estudio regional complejo. Asimismo, las investigaciones geoarqueológicas de fuentes obsidianas pueden variar de una investigación de unos cuantos días de una fuente, y reportar una breve descripción, hasta un programa extensivo de estudio de campo complejo aplicando métodos más sofisticados como las técnicas físicas espectroscópicas. Cualquiera que sea el nivel del aporte al estudio de las obsidianas, el estudio de las fuentes de obsidianas se puede aplicar el siguiente modelo, consistiendo de las siguientes componentes principales:

- ***La localización de la fuente.***

Consiste el trabajo de campo, localizar el sitio de la fuente exactamente con el sistema de coordenadas según el Sistema de Información Geográfica -SIG internacional.

- ***La distribución de la frontera de la fuente.***

El entorno (frontera) puede variar desde un lugar muy distinguido para un flujo de obsidiana reciente hasta miles de kilómetros para vidrios dispersados por la actividad glacial o en una extensión de flujo de ceniza volcánico. Puesto que la obtención prehistórica de un material lítico puede tomar cualquier lugar dentro de la distribución de la frontera.

- ***La determinación de la edad o datación de la fuente.***

Para el proceso de estudio de la fuente obsidiana, la determinación de la edad de la fuente puede proveer importantes indicios acerca de su contexto geológico o disponibilidad prehistórica. En esta parte de estudio podemos aplicar diferentes métodos de datación de muestras geológicas como por ejemplo: Resonancia paramagnética electrónica (RPE), medidas de radiocarbono, Datación K/Ar, Datación Rb/Sr, Datación por trazas de fisión, y otros.

- ***Descripción física (Megascópica y Microscópica).***

El alcance visual de variabilidad en apariencia, puede ser usado para identificar acertadamente la fuente geológica de un artefacto obsidiana, teniendo en cuenta la apariencia visual, densidad, índice de refracción, etc. Estudios microscópicos (cristalitos) también puede ser usado para caracterizar una fuente obsidiana específica, como: difracción de rayos X, petrología de sección delgada.

- ***Análisis físico-químico.***

Para conseguir una buena caracterización de las fuentes obsidianas es necesario someterlas a un estudio profundizado, aplicando técnicas físico-químicas como, por ejemplo: análisis químico (silicato), espectroscopia de emisión óptica, fotometría de llama, fluorescencia de rayos X, espectroscopia de absorción atómica, análisis por activación neutrónica, reacciones de orden nuclear, espectroscopia Mössbauer (EM), resonancia paramagnética electrónica (RPE), etc.

- ***Estudio de extensión de la utilización prehistórica.***

La trascendencia (importancia) prehistórica de una fuente puede ser determinada a través de métodos de estudio arqueológicos estándares y por revisión de la literatura de



caracterización de obsidias ya existentes. Estudios tecnológicos de materiales líticos en fuentes pueden proveer importante información a cerca del proceso de manufacturación.

- *Estudio cuidadoso de previas investigaciones arqueológicas y geológicas.*

Es importante hacer un estudio comparativo y minucioso de las investigaciones previas tanto arqueológicas como geológicas.

La investigación de las fuentes de obsidias tiene una diferencia en el costo, relacionados principalmente al área geográfica investigada, al número de fuentes investigado, al tipo y nivel de investigación realizada, y al grado de esfuerzo y cuidado con los más altos componentes.

Las fuentes obsidias más importantes en el Perú, son tabuladas en el siguiente cuadro (Tabla 1.3):

Nombre	Otro nombre	Ubicación	Grupo
Andahuaylas A	--	Dpto. Apurímac	Tipo A
Andahuaylas B	--	Dpto. Apurímac	Tipo B
Ayacucho	--	Dpto. Ayacucho	Tipo Ayacucho
Cotallalli	Valle del Colca	Arequipa	--
Ccampatilla	--	Prov. Lucanas, Ayacucho	Tipo Pampas
Quispisisa	--	Castrovirreyna, Huancavelica	--
Umasca	--	Valle de Cotahuasi, Arequipa	Tipo Cusco
Uyo Uyo	--	Dpto. Arequipa	--
Sencca	--	Ayacucho	--

**Tabla 1.3** Cuadro de las principales fuentes de obsidias descubiertas en el Perú, las cuales fueron los posibles lugares de abastecimiento para los antiguos pobladores.

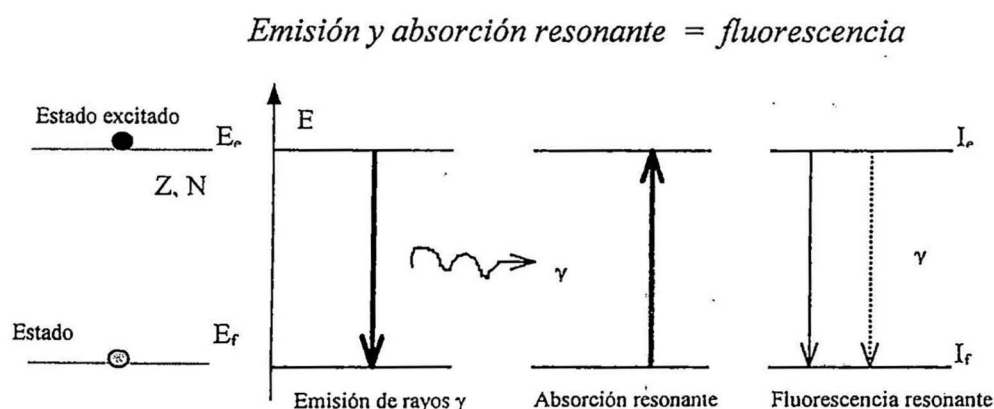
## CAPITULO 2

### ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

#### 2.1 RESONANCIA.

La espectroscopia Mössbauer (EM) es una técnica de alta resolución ( $10^{12}$ ) basada en el efecto Mössbauer [06]. Antes de explicar este efecto, presentamos un breve resumen de los conceptos básicos respecto al fenómeno de resonancia nuclear.

Supongamos un núcleo en un estado excitado de energía  $E_e$ , el cual experimenta una transición al estado fundamental de energía  $E_f$  emitiendo un fotón gamma  $\gamma$  de energía  $E_\gamma$ . Bajo ciertas condiciones, la energía de fotón  $E_\gamma$  puede ser totalmente absorbida por un núcleo del mismo tipo (igual número de protones  $Z$  y neutrones  $N$ ) en su estado fundamental, de manera que:  $E_o = E_e - E_f = E_\gamma$ . Aquel fenómeno es llamado **emisión resonante nuclear**, esto se observa en la figura 2.1. El sentido inverso de este proceso determina la **absorción nuclear resonante**.



**Figura 2.1** Representación esquemática de la absorción resonante nuclear de rayos  $\gamma$  y fluorescencia nuclear resonante

Después de producirse la absorción resonante de rayos  $\gamma$  el núcleo permanece en el estado excitado por el tiempo de vida media  $\tau$  y luego decae al estado fundamental por emisión de rayos  $\gamma$  o electrones de conversión debido a la conversión interna, entonces se produce *fluorescencia nuclear resonante*.

La emisión/absorción nuclear resonante de rayos  $\gamma$  no ocurre en átomos aislados (como en el estado líquido y gaseoso), debido a la pérdida de energía por los efectos de retroceso. En el proceso de emisión/absorción nuclear de fotones  $\gamma$  por átomos aislados, se debe tener en cuenta este efecto de retroceso de dichos átomos, cuya energía ( $E_R$ ) viene dada<sup>1</sup> por:

$$E_R \approx E_0^2 / 2mc^2 \quad (2.1)$$

Donde  $m$  es la masa del átomo y  $c$  la velocidad de la luz.

La máxima absorción resonante sucede si la línea espectral para el proceso de emisión, así como, para el proceso de absorción aparece en la misma posición de energía  $E_0$ . La línea espectral tiene la forma Lorentziana o Breit-Wigner [07] dada por:

$$I(E) \approx \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2\pi)^2} \quad (2.2)$$

Donde  $\Gamma = \Delta E$  es el ancho de línea a media altura, denominada *ancho natural de línea*, que depende sólo de la vida media  $\tau$  del nivel (estado) excitado,  $\Gamma\tau = \hbar$  ( $\hbar=2\pi\hbar$ , es la constante de Planck). En el caso de  $^{57}\text{Fe}$  la transición de  $E_0 = 14.4 \text{ KeV}$  tiene una anchura de línea natural  $\Gamma = 4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}$ . La sección eficaz de absorción resonante está expresado por la relación de Breit-Wigner:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \Gamma^2 / [\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2] \quad (2.3)$$

<sup>1</sup> Esto es como consecuencia de la conservación de la cantidad de movimiento y de la energía en el sistema átomo-fotón.

donde  $\sigma_0$  es la sección eficaz de la máxima absorción, dado por:

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_f + 1} \cdot \frac{1}{\alpha + 1} \quad (2.4)$$

$I_e$  y  $I_f$  son los números cuánticos de espín nuclear del estado excitado y fundamental, respectivamente;  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos  $\gamma$ ,  $\alpha$  es el coeficiente de conversión interna, que para el  $^{57}\text{Fe}$  (14.4 KeV) es 8.21.

## 2.2 EFECTO MÖSSBAUER

El efecto Mössbauer consiste en la emisión y absorción nuclear resonante de fotones gamma ( $\gamma$ ), sin pérdida energética por retroceso. Este efecto se explica bajo la consideración que, los átomos del absorbente y emisor no están aislados, sino que forman parte de una red cristalina. Así, la pérdida de energía por retroceso y la posible transferencia energética a la red están gobernadas por condiciones cuya descripción se recoge en las teorías del sólido cristalino.

Un sólido cristalino es un sistema cuántico donde los átomos vibran (por efecto térmico) con frecuencia  $\omega$ , según niveles de energía cuantizada, siendo  $\hbar\omega$  (donde  $\hbar = h/2\pi$  y  $h$  la constante de Planck) la energía de un fonón, o energía mínima necesaria para cambiar el estado vibracional de la red. Si  $E_R$  denota la energía de retroceso de un átomo Mössbauer, ésta puede cambiar la energía interna de la red solamente si  $E_R \geq \hbar\omega$ . Por el contrario, si  $E_R \leq \hbar\omega$ , la red no se excita y en consecuencia puede ocurrir la absorción resonante de fotones  $\gamma$  y la emisión de los mismos sin retroceso, con toda la energía de la transición.

En general, el proceso de emisión/absorción de rayos gamma involucra al núcleo cambiando su estado de energía de  $|N_i\rangle$  a  $|N_f\rangle$  y a la red cristalina cambiando simultáneamente su estado vibracional de  $|L_i\rangle$  a  $|L_f\rangle$ . Sin embargo, existe la probabilidad de que, durante el período de emisión/absorción de rayos gamma, el estado de

red no sufra ningún cambio. Un parámetro que mide esa posibilidad es el “factor  $f$ ”. Se denomina factor  $f$  a la probabilidad de producir emisión o absorción resonante sin la excitación fonónica del sólido; es decir,  $f$  es la medida de la probabilidad del efecto Mössbauer. Esta probabilidad esta dada por<sup>1</sup>:

$$f = \left| \langle L_i | e^{i\vec{K} \cdot \vec{x}} | L_i \rangle \right|^2$$

Allí  $\vec{K}$  es el vector de onda del fotón y  $\vec{x}$  es la coordenada del centro de masa del átomo Mössbauer. Su expresión en el modelo del oscilador electromagnético clásico [08] es:

$$f = \exp\left(-\frac{\langle x^2 \rangle}{\tilde{\lambda}^2}\right) \quad (2.5)$$

Donde  $\tilde{\lambda} = \lambda/2\pi$  siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación gamma, y  $\langle x^2 \rangle$  es el valor medio de la amplitud cuadrática del movimiento térmico del átomo Mössbauer en dirección de la emisión  $x$ . Asimismo,  $\langle x^2 \rangle$  puede calcularse, por ejemplo por el modelo de Einstein o el modelo de Debye para el espectro fonónico del sólido.

En el modelo del sólido de Debye, caracterizando el espectro fonónico continuo, el factor  $f$  se expresa mediante la relación [07] siguiente:

$$f = \exp\left[ \frac{-6E_R}{k\Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x + 1} dx \right\} \right] \quad (2.6)$$

siendo  $k$  la constante de Boltzmann y  $\Theta_D$  es la temperatura de Debye, que es aquella temperatura donde se manifiesta la frecuencia de corte  $\omega_{\max}$ , tal que  $\hbar\omega_{\max} = k\Theta_D$ .

Resultan útil considerar las siguientes expresiones aproximadas a los regímenes de alta y baja temperaturas respecto de la temperatura de Debye:

<sup>1</sup> B.V. Thosar, y colaboradores [32].

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{k\Theta_D}\left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2}\right)\right] \quad \text{sí } T \ll \Theta_D \quad (2.7a)$$

$$f = \exp\left(-\frac{6E_R}{k\Theta_D} \frac{T}{\Theta_D}\right) \quad \text{sí } T \gg \Theta_D/2 \quad (2.7b)$$

De estas relaciones se desprende que:

- $f$  aumenta cuando la temperatura  $T$  disminuye
- $f$  es significativo si  $\Theta_D$  es significativo, es decir, si el átomo Mössbauer se encuentra en una red cristalina más rígida.
- $f$  disminuye rápidamente con el aumento de la energía de transición  $E_0$ . Las transiciones y aptas para el efecto Mössbauer no deben superar una  $E_\gamma = 130$  KeV, aún trabajando a temperaturas del cero absoluto, esto limita el empleo de isótopos en el estudio de la espectroscopia Mössbauer (EM).

Asimismo, se tiene que el área total del espectro Mössbauer es proporcional a  $f$ , de esta forma un cambio en el valor del factor  $f$  modificará el área de absorción del espectro Mössbauer, dando información que alteraciones o cambios en el sitio que ocupa el átomo Mössbauer.

Para observar el efecto Mössbauer no es suficiente que el factor  $f$  sea significativo, sino que también es preciso que la diferencia entre las energías de los estados excitado y fundamental ( $E_e - E_f$ ) en los núcleos del emisor sea igual a la de los núcleos del absorbente. La resonancia puede quedar destruida si los entornos químicos del emisor y del absorbente son distintos, ya que los niveles nucleares se ven perturbados por las interacciones eléctricas y/o magnéticas (*Interacciones Hiperfinas*). Para compensar las perturbaciones de los niveles nucleares, en la EM se suele aplicar a la fuente o al absorbente una velocidad adecuada, que por efecto Doppler aumente o disminuya la energía del fotón, de modo que se pueda establecer la condición de resonancia.

## 2.3 INTERACCIONES HIPERFINAS

El acoplamiento eléctrico y magnético entre el núcleo y los electrones de un átomo es el resultado de las interacciones hiperfinas. El Hamiltoniano de interacción para el átomo Mössbauer[08] puede ser escrito como:

$$H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2 + \dots$$

Donde  $H_0$  incluye los términos cinético y la repulsión Coulombiana entre los electrones de un átomo;  $E_0$  se refiere al término monopolar eléctrico del acoplamiento entre el núcleo y los electrones;  $M_1$  corresponde a la interacción dipolar magnética; y  $E_2$  a la interacción cuadrupolar eléctrica.

Los términos superiores en la expansión multipolar son usualmente despreciables. La interacción Coulombiana  $E_0$  altera la energía de separación entre los estados fundamental y excitado del núcleo, causando un desplazamiento en la línea resonante observada. La interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción dipolar magnética ambos generan espectros de 2, 6 u 8 líneas.

Los parámetros básicos que caracterizan estas interacciones (llamados **parámetros hiperfinos**) son: *El corrimiento isomérico (ISO o  $\delta$ )*, *el desdoblamiento cuadrupolar (QUA o  $\Delta E_Q$ )* y *el desdoblamiento magnético hiperfino (BHF)*.

Como mencionamos anteriormente el ancho natural de línea ( $\Gamma \approx 10^{-9}$  eV) es muy pequeño comparado con la energía de interacción del núcleo con su entorno electrónico, de donde que, una de las importantes aplicaciones de la Espectroscopia Mössbauer (EM) se basa en el estudio de las interacciones hiperfinas. Un ejemplo de estas IHS, es aquella que se produce entre el acoplamiento del momento magnético dipolar del núcleo con los electrones magnéticos, o, que resulta del acoplamiento de los momentos cuadrupolares eléctricos nucleares con el gradiente de campo cristalino; las que permiten a la

espectroscopia Mössbauer resolver con mucha precisión, puesto que, el corrimiento isomérico (ISO) es el parámetro hiperfino que resulta ser medido sólo por la EM.

Para la espectroscopia Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$ , éste tiene como padre radioactivo al  $^{57}\text{Co}$  (incorporado en una matriz sólida como Rh, Pd, Cr, etc.), el cual tiene un tiempo de semidesintegración  $\approx 270$  días en el estado con  $I = -7/2$ . Como podemos ver en el diagrama de decaimiento [08], sólo el 9.8% de la radiación total

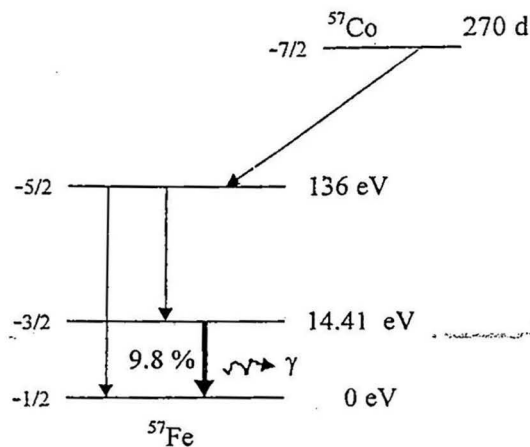


Fig.2.2 Esquema de decaimiento nuclear para la resonancia Mössbauer en  $^{57}\text{Fe}$ .

emitida son fotones  $\gamma$  con energía de 14.41 KeV (Fig.2.2) que son los usados para la espectroscopia Mössbauer, debido a que su ancho natural de línea ( $\Gamma \approx 4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}$ ) de la transición  $-3/2 \rightarrow -1/2$  permite resolver bien las interacciones hiperfinas y, a su factor  $f$  significativo a temperatura ambiente (TA).

El acoplamiento eléctrico entre la carga nuclear y la carga electrónica (interacción eléctrica) viene descrita por el hamiltoniano  $H_{el}$ ;

$$H_{el} = \int \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{v} \quad (2.8)$$

Donde  $\rho_n(\vec{r})$  es la densidad de carga nuclear,  $V(\vec{r})$  es el potencial electrostático Coulombiano que surge debido a las cargas externas al núcleo en el punto  $\vec{r}$ , y  $d\vec{v}$  representa el elemento diferencial de volumen nuclear. Las cargas externas se deben principalmente a los electrones de la corteza (coraza electrónica) y, a los iones y átomos vecinos, en menor orden.



Teniendo como centro de simetría nuclear a  $\mathbf{r} = 0$ , la expansión de  $V(\mathbf{r})$  de la ecuación (2.8) en una serie de Taylor alrededor de  $\mathbf{r} = 0$  permite obtener un desarrollo multipolar, que reemplazando en la expresión (2.8) se obtiene lo siguiente:

$$H_{el} = V_0 \int \rho_n(r) dv + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho_n(r) x_i dv + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho_n(r) x_i x_j dv + \dots \quad (2.9)$$

donde: el primer término de la ec. (2.9) representa la interacción del núcleo, considerado puntual de carga  $eZ = \int \rho_n(r) dv$ , con las otras cargas del sólido alojado. El segundo término expresa la interacción dipolar eléctrica. Este término es nulo debido a que el núcleo no posee momento dipolar eléctrico. Bajo el mismo argumento, podemos indicar que los términos de ordenes mayores impares también son nulos.

El tercer término, donde la cantidad  $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 = V_{ij}$  es un tensor de 2° orden que representa al gradiente del campo eléctrico. Con la elección apropiada de un sistema de coordenadas (sistema de ejes principales) para diagonalizar el tensor y aplicando operaciones suma y resta de términos[09], el 3° término de la ecuación (2.9) queda como:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) r^2 dv \quad (2.10)$$

Donde  $r^2 = \sum_{i=1}^3 x_i^2$ . El término  $(V_{ii})_0$  es el gradiente de campo eléctrico evaluado en el núcleo.

En el primer término de la ec. (2.10), los elementos diagonalizados sobre un sistema de ejes principales, es conocido como “*el momento cuadrupolar del núcleo*”, el cual toma en cuenta la asimetría de la carga nuclear. Su expresión viene dada por:

$$Q_{ii} = \int \rho_n(r) (3x_i^2 - r^2) dv \quad (2.11)$$

De las consideraciones iniciales, con la ayuda de la ecuación de Laplace para el gradiente de campo eléctrico en el núcleo  $\sum_i V_{ii} = 4\pi e|\psi(0)|^2$  y tomando  $\rho_e = -e|\Psi(0)|^2$  la densidad de carga electrónica alrededor del núcleo ( $r = 0$ ) se obtiene que la ec. (2.10) puede ser escrito como:

$$H_E = \frac{2}{3} \pi e |\psi(0)|^2 \int \rho_n(r) r^2 dv + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv \quad (2.12)$$

es decir

$$E = E_{ISO} + E_{QUA} \quad (2.13)$$

Puesto que primer término de la ec.(2.12) representa la interacción monopolar eléctrica y produce un corrimiento en los niveles de energía del núcleo manifestándose en la forma de un corrimiento isomérico (ISO). El segundo término representa la interacción cuadrupolar eléctrica y produce un rompimiento parcial de la degeneración en los niveles de energía del núcleo, produciendo un desdoblamiento cuadrupolar (QUA) en el espectro Mössbauer.

En la ecuación (2.9) los términos de órdenes mayor al tercero no se toman en consideración por ser muy pequeños y no pueden ser resueltos por la EM.

### 2.3.1 Corrimiento Isomérico (ISO o $\delta$ )

El corrimiento isomérico es la manifestación de la interacción monopolar eléctrica, que resulta de la interacción electrostática entre la carga nuclear distribuida en un volumen finito, y la distribución de cargas electrónicas que penetran el núcleo (según la mecánica cuántica, se sabe que son los electrones "s" principalmente), provocando un corrimiento de los niveles nucleares.

El corrimiento es diferente para los estados fundamental y excitado debido a efectos de forma y volumen; y para el caso de la fuente o el absorbente por tener diferentes

densidades de electrones “s”. El resultado neto se observa como la diferencia entre los corrimientos de energía de los fotones emitidos ( $\delta_F$ ) y de los absorbidos ( $\delta_A$ ), como se ve en la figura 2.3a, al cual se le denomina **corrimiento isomérico (ISO o  $\delta$ )** y su expresión para un núcleo de distribución esférica uniformemente cargado con radio  $r$  es:

$$ISO = \delta_A - \delta_F = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left[ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right] \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right] \quad (2.14)$$

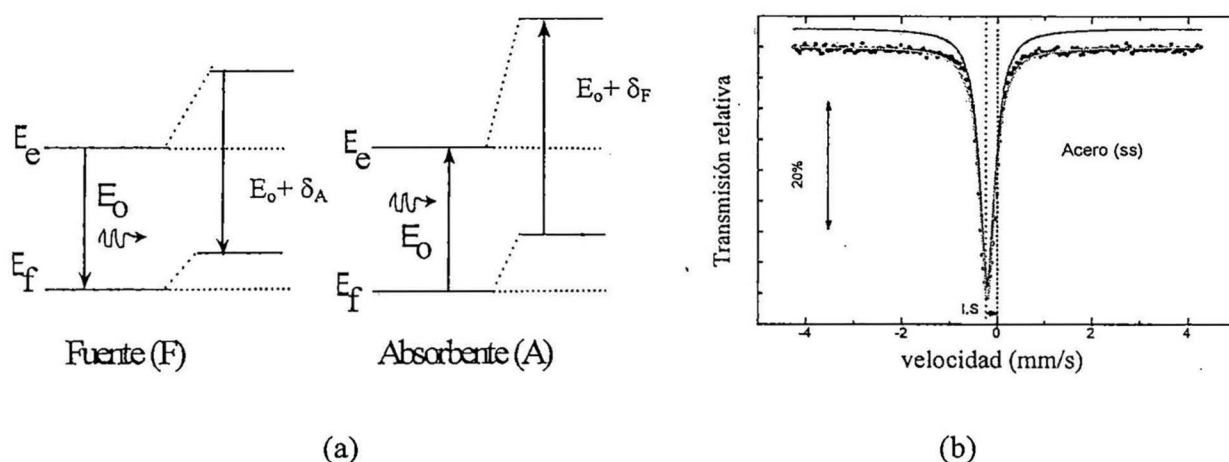
Donde  $|\psi(0)|_A^2$  y  $|\psi(0)|_S^2$  son las densidades electrónicas del núcleo absorbente y emisor, respectivamente, y  $\langle r^2 \rangle_e$  y  $\langle r^2 \rangle_f$  el promedio del cuadrado de los radios nucleares para los estados excitado y fundamental, respectivamente. Para el caso del  $^{57}\text{Fe}$   $\left( \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right)$  es negativo, entonces un incremento de la densidad electrónica del absorbente disminuye el corrimiento isomérico (ISO).

Los valores de  $|\psi(0)|^2$ , que están determinados por los electrones “s” en el núcleo, principalmente, también pueden verse afectados por las densidades de los electrones “p”, “d”, o “f” produciéndose el llamado de *efecto de apantallamiento*. En el caso del Fe metálico este efecto se explica basándose en la naturaleza de las funciones de onda de los electrones 3s, 4s y 3d. Un aumento de electrones “d” producirá una repulsión electrostática con los electrones 3s, 4s, de manera que dilata el volumen de la coraza electrónica, disminuyendo la densidad de electrones “s” en el núcleo produciéndose un aumento del corrimiento isomérico. Por el contrario, una situación adversa a la anterior conducirá a una disminución del ISO.

Como ejemplo se puede ver el cambio en el estado de valencia del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , donde la aceptación de un electrón “d” al pasar de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , incrementa la repulsión de los electrones 3d y 3s, reduciendo la densidad de electrones “s” en el núcleo. En tal sentido, la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  se manifiesta en la disminución del corrimiento isomérico.

En muestras cristalinas, el ISO es muy sensible al cambio del parámetro de red en el sólido cristalino[09]. Una compresión de la red produce un efecto que origina la compresión de las funciones de onda 4s, aumentando la compactación de electrones “s” en el núcleo. Para el caso de las obsidianas (vidrio natural) este efecto no afectará mucho, salvo en pequeñas proporciones debido a la presencia de pequeños cristallitos incorporados en la obsidiana.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores se deduce que el corrimiento isomérico origina el desplazamiento en los niveles energéticos (transición nuclear) y esto se manifiesta como el desplazamiento del centroide del espectro Mössbauer como un todo (fig. 2.3b), entonces el ISO proporciona la información acerca del **estado de oxidación** y de la **coordinación** del átomo estudiado. Es muy a menudo medir los ISO (en espectroscopia Mössbauer) con respecto al  $^{57}\text{Fe}$ ; es decir, referido al centro de simetría del espectro de Fe natural ( $\alpha\text{-Fe}$ ) a temperatura ambiente.



**Figura 2.3** (a) Corrimiento de los niveles energéticos en el núcleo. (b) Espectro Mössbauer del acero inoxidable a temperatura ambiente, que muestra el desplazamiento del pico de absorción debido al corrimiento isomérico.

### 2.3.2 Desdoblamiento Cuadrupolar (QUA, $\Delta E_Q$ )

La interacción cuadrupolar eléctrica resulta de la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear con el Gradiente de Campo Eléctrico (GCE) en el núcleo,

producida por una distribución asimétrica de carga alrededor del núcleo. El hamiltoniano que representa esta interacción viene dado por [08]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta \frac{(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)}{2} \right] \quad (2.15)$$

en el cual,  $e$  es la carga del protón,  $V_{ZZ}$  es el gradiente de campo eléctrico en la dirección  $z$ , donde los ejes  $x, y, z$  son elegidos de modo tal que:

$$|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|, \quad 0 \leq \eta \leq 1. \quad (2.16)$$

donde  $|V_{ZZ}| = eq$ ,

En la ecuación (2.15), la magnitud  $q$  tiene como dimensión inversa al volumen nuclear,  $Q$  es el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo dado por la ecuación (2.11),  $I$  es el número cuántico de espín nuclear,  $\hat{I}$  es el operador de espín nuclear,  $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$  son los operadores de corrimiento de espín nuclear,  $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$  son los operadores de espín mecánico-cuántico, y  $\eta$  es el denominado parámetro de asimetría, definido como:

$$\eta = \frac{(V_{yy} - V_{xx})}{V_{zz}}, \quad (2.17)$$

Una solución completamente general analítica funcional del hamiltoniano (ec. 2.15) no es posible [10], pero expresiones exactas se pueden dar bajo ciertas condiciones. Si el tensor del gradiente del campo eléctrico tiene una simetría axial (es decir,  $\eta = 0$ ), los autovalores del  $\hat{H}_Q$  están dados por:

$$E_{Qm_I} = \frac{eqV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[ 3m_I^2 - I(I+1) \right] \quad (2.18)$$

Donde  $m_I = I, I-1, \dots, -I$  es el número cuántico magnético.

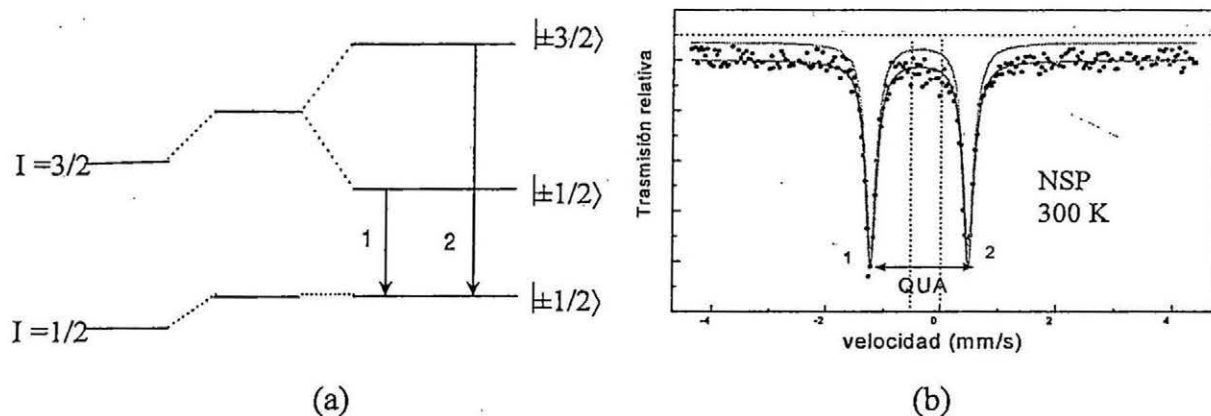
Para una simetría baja que el axial (cuando  $\eta > 0$ ), es decir, resolviendo la matriz de primer orden, solamente para  $I=3/2$ , los autovalores del Hamiltoniano  $\hat{H}_Q$  viene dado [11] por:

$$E_{Qm_I} = \frac{eq}{4I(2I-1)} V_{ZZ} \left[ 3m_I^2 - I(I+1) \right] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (2.19)$$

La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración en  $2I+1$  niveles nucleares. Para el caso del  $^{57}\text{Fe}$  de energía  $E_\gamma = 14.4 \text{ KeV}$ , el estado excitado  $I_e = 3/2$ , presenta un  $Q_e$  diferente de cero, mientras que el estado fundamental  $I_f = 1/2$  un  $Q_f$  igual a cero (debido a la simetría de carga nuclear que presenta en este estado). Así, el estado excitado  $I_e$  se desdobra en dos subniveles, y el estado fundamental no se desdobra. Luego de la ecuación (2.19) puede verse que las energías de perturbación eléctrica son:

$$E_{Q \pm 3/2} = (eQ V_{ZZ} / 4) (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (2.20 a)$$

$$E_{Q \pm 1/2} = - (eQ V_{ZZ} / 4) (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (2.20 b)$$



**Figura 2.4** (a) Desdoblamiento de los niveles nucleares del  $^{57}\text{Fe}$  debido a la interacción cuadrupolar. (b) El espectro Mössbauer del Nitroprusiato de Sodio a temperatura ambiente, que muestra el desdoblamiento cuadrupolar resultante del absorbente.

Puesto que la transición Mössbauer entre estados está de acuerdo a la regla de selección  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ . En este caso, para la radiación dipolar M1, se determinan que las únicas transiciones permitidas son:  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$  y  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ . De esta forma, el espectro Mössbauer resultante de un absorbente policristalino con orientación aleatoria, consta de un doblete llamado *doblete cuadrupolar*, como se ve en la figura 2.4, ambas líneas de igual intensidad.

En el caso de una muestra que presente textura, o cuando el factor  $f$  es anisotrópico, la intensidad relativa de estas líneas puede ser diferente. La separación entre estas dos líneas es el denominado *desdoblamiento cuadrupolar (QUA o  $\Delta E$ )* y su expresión es:

$$QUA = E_{Q\pm 3/2} - E_{Q\pm 1/2} = (eQV_{ZZ}/2) \left(1 + \eta^2/3\right)^{1/2} \quad (2.21)$$

La contribución al  $V_{ZZ}$  (gradiente del campo eléctrico) total es debida principalmente a dos fuentes[11] (en principio, los electrones de la coraza, que poseen una distribución esférica de carga, no darían contribución a  $V_{ZZ}$ ):

1. La asimetría de la distribución de carga electrónica en la capa de valencia del átomo Mössbauer, la llamada *contribución de los electrones de valencia*.
2. Cargas externas; es decir, las cargas en iones que rodean al átomo Mössbauer en una simetría baja, usualmente denominada *contribución de la red*.

Teniendo las dos contribuciones al gradiente del campo eléctrico, arriba expuesta, se tiene:

$$q = (1 - \gamma_{\infty}) q_{red} + (1 - R) q_{val} \quad (2.22)$$

Donde  $\gamma_{\infty}$  y  $R$  son los factores de Sternheimer[07] conocidos como factores de antiapantallamiento y apantallamiento. El primer término  $q_{red}$ , es la contribución debida a las cargas exteriores al átomo Mössbauer (en la que se considera disposición geométrica

de carga, presencia de un defecto, iones distantes, etc.), y el segundo  $q_{val}$ , depende de una distribución asimétrica de los electrones de valencia. Este último puede variar significativamente con la temperatura dado que para determinadas configuraciones electrónicas la población de los orbitales depende fuertemente de la temperatura.

En el  $Fe^{3+}$ , con una configuración  $3d^5$  esféricamente simétrica, el término  $q_{val}$  es nulo y la contribución al EFG proviene del término  $q_{red}$ . En el  $Fe^{2+}$ , con una configuración  $3d^6$ , existe una contribución importante de  $q_{val}$ . En tanto que si la distribución de electrones de valencia como la de las cargas externas al núcleo tienen alta simetría (e.d. cúbica), entonces  $q$ , o el gradiente de campo eléctrico, es nulo. También, si existe presencia de partículas pequeñas (menores que el micrón) un doblete suele presentarse. Esto se explica en función del estado de relajación superparamagnético que presentan los momentos atómicos cuando el volumen de la partícula se reduce.

En consecuencia el desdoblamiento cuadrupolar (QUA) proporciona información acerca de *la deformación de la red cristalina y de la presencia de partículas pequeñas en estado superparamagnético*.

### 2.3.3 Desdoblamiento magnético BHF. Interacciones hiperfinas magnéticas.

El desdoblamiento magnético es la manifestación de la interacción magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético de origen intrínseco o extrínseco al átomo. Cuando el número cuántico de espín,  $I$ , es mayor que cero, el núcleo tiene un momento magnético  $\mu$ . Entonces, la interacción de  $I$  con el campo magnético hiperfino  $H_{hf}$  presente en el núcleo, viene descrita por el Hamiltoniano[08]:

$$H = -g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H}_{hf} = -g_N \beta_N H_{hf} I_z \quad (2.23)$$

donde  $I_z$  es la componente en  $z$  del espín nuclear  $I$ ,  $H_{hf}$  es la magnitud del campo magnético hiperfino en la dirección  $z$ ,  $\beta_N$  es el magnetón de Bohr nuclear ( $eh/4\pi m_p =$



$5.04929 \times 10^{-27} \text{ A m}^2 \text{ o JT}^{-1}$ ) y  $g_N$ , es el factor nuclear de Lande (factor g nuclear o factor giromagnético). Resolviendo la ecuación (2.23) se obtienen los niveles de energía del núcleo en el campo magnético, como:

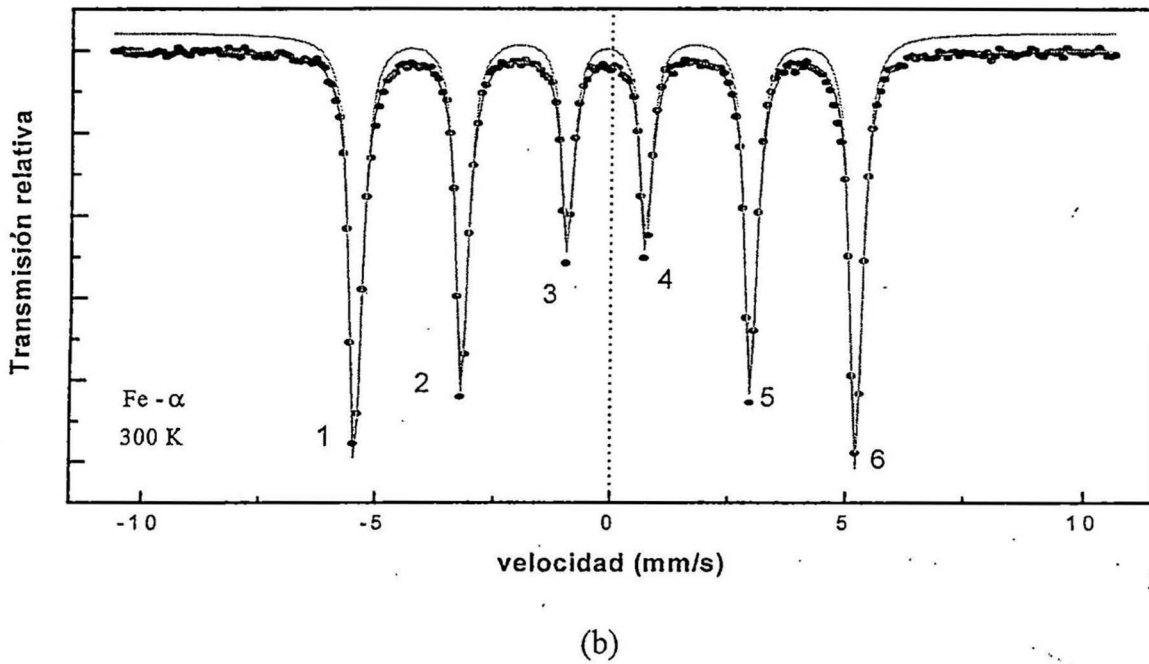
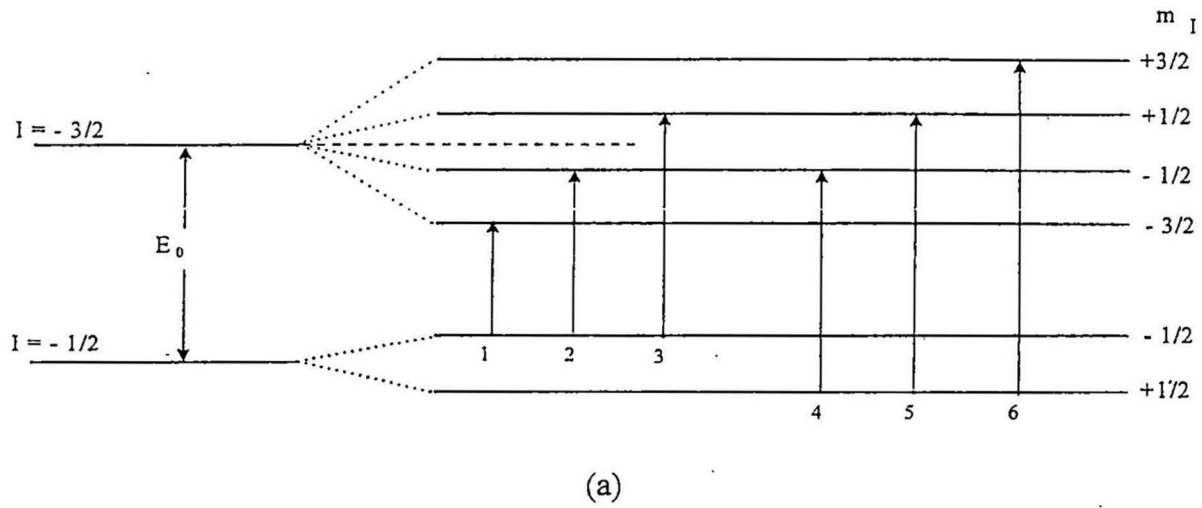
$$E_m = -g_N \beta_N H_{hf} m_I \quad (2.24)$$

Con  $m_I = I, I-1, \dots, -I$ , número cuántico magnético.

En la espectroscopia Mössbauer puede ser una transición de un estado fundamental con número cuántico de espín  $I_f$  y momento magnético  $\mu_f$  a un estado excitado con espín  $I_e$  y momento magnético  $\mu_e$ , en un campo ambos estados serán desdoblados de acuerdo a las ecuaciones (2.23) y (2.24). Por tanto la interacción magnética remueve completamente el estado nuclear con espín  $I$  en  $2I+1$  subniveles. Por ejemplo, en el caso del  $^{57}\text{Fe}$  con la emisión de fotones de 14.41 KeV, según la regla de selección  $\Delta m_I = 0, \pm 1$  es permitida solo 6 transiciones dipolar magnética (Tabla 2.1), como se muestra en la figura.2.5. En esta figura se muestra las seis líneas de absorción de un sexteto enumeradas de izquierda a derecha en forma ascendente. Las intensidades relativas de las líneas son mostradas en la tabla 2.1, donde  $\theta$  es el ángulo formado por el campo hiperfino y la dirección de la radiación resonante.

Transición	$\Delta m_I$	Probabilidad relativa	Intensidad relativa
$+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	-1	1	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$
$-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$	+1	1	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$
$-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	0	2	$2 \sin^2 \theta$
$+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$	0	2	$2 \sin^2 \theta$
$-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	+1	3	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$
$+\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$	-1	3	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$

**Tabla 2.1** Probabilidades de transiciones entre los niveles de energía correspondientes al número cuántico magnético.



**Figura 2.5** (a) Esquema de niveles de energía para la interacción magnética hiperfina. (b) Espectro Mössbauer de  $\text{Fe} - \alpha$  a temperatura ambiente, mostrando la interacción magnética.

Una de las contribuciones más importantes de la espectroscopia Mössbauer se desprende del origen del campo magnético hiperfino en sólidos, en cuanto que, existen varias contribuciones al campo magnético hiperfino, siendo las más importantes tres:

**(i) La interacción de contacto de Fermi.**

Este término de contacto de Fermi  $H_f$  surge de la interacción directa de los electrones  $s$  no-apareados y los núcleos atómicos, y está expresado por:

$$H_f = -\frac{16\pi}{3} \beta < \sum_n \{ |\uparrow \psi_s(0)|^2 - |\downarrow \psi_s(0)|^2 \} > \quad (2.25)$$

Donde  $\beta$  es el magnetón de Bohr electrónico,  $|\uparrow \psi_s(0)|^2$  y  $|\downarrow \psi_s(0)|^2$  son las densidades de electrones en el núcleo con espín arriba y abajo, respectivamente. También este resulta de la polarización de las capas internas llenas  $s$  por las capas exteriores parcialmente llenas y polarizadas en espín, ya que esto origina en el núcleo una densidad de electrones  $s$  neto de espín arriba o de espín abajo.

La polarización de espín neto en el núcleo involucra a los electrones de diferentes regiones, pudiendo ser:

- Electrones  $s$  de la coraza. En cuanto que, muchos metales de transición 3d poseen átomos con capas magnéticas parcialmente llenas, originando una polarización de espín neto en el núcleo, vía interacción de intercambio entre los electrones "3d" y "s".
- Electrones de los iones vecinos (principalmente electrones localizados 3d) mezclados en las capas de valencia del átomo Mössbauer y,
- Electrones de conducción, los cuales tienen comportamiento de electrones  $s$  cerca del núcleo.

**(ii) La contribución  $H_L$**

El término de la contribución  $H_L$  del movimiento orbital de los electrones de valencia con número cuántico de momento orbital  $L$ .

$$H_L = -2\beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle L \rangle \quad (2.26)$$

Donde  $r$  es el radio orbital.

**(iii) La contribución  $H_D$ .**

Debido a la interacción del momento de espín del átomo en consideración con el núcleo atómico, donde la interacción está representada por:

$$H_D = -2\beta \left\langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right\rangle \quad (2.27)$$

Donde  $\vec{S}$  es el vector tensor del espín atómico y  $\vec{r}$  es el vector de localización del electrón.

Estas contribuciones van a depender de los sistemas del sólido en si, donde variará para sistemas metálicos, iónicos u otros sistemas, por ejemplo, en sistemas metálicos que contienen Fe, la contribución  $H_f$  se hace más importante.

#### 2.3.4 La interacción combinada.

Tanto la interacción eléctrica como la interacción magnética expresan una interacción direccional del núcleo con su entorno. Sin embargo, cuando ambas interacciones están presentes juntas, el comportamiento resultante puede ser mucho más complejo. Entonces, el Hamiltoniano dado por la suma de las ecuaciones (2.15) y (2.23) no tiene una solución general analítica.

Una de las soluciones útiles restringida para la transición  $1/2 \rightarrow 3/2$  es en el caso en que la interacción cuadrupolar es mucho más débil que el término magnético, y puede ser tratado como una perturbación de la interacción magnética. Los niveles de energía resultante son;

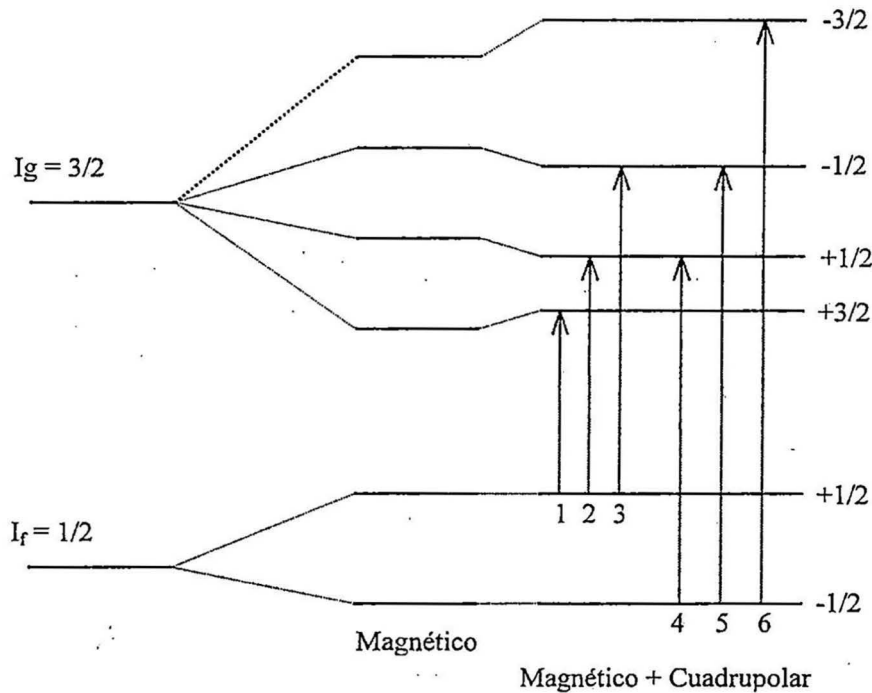
$$E_{QM} = -g\mu_N H_{hf} m_I + (-1)^{|M_I|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (2.28)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo entre el eje magnético y el eje mayor del tensor del gradiente del campo eléctrico [08]. Con esto, todas las líneas de la interacción magnética son desplazadas una cantidad dada por:

$$|\epsilon| = \frac{e^2 q Q}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (2.29)$$

Pero el ángulo  $\theta$  y el valor de  $e^2 q Q$  no pueden ser determinados separadamente de las posiciones de línea.

La figura 2.6 muestra los niveles de energía para la interacción combinada con el efecto de pequeña perturbación cuadrupolar sobre el desdoblamiento magnético hiperfino ( $1/2 \rightarrow 3/2$ ).



**Figura 2.6** Ilustración esquemática del efecto de pequeña perturbación cuadrupolar sobre el desdoblamiento magnético hiperfino ( $1/2 \rightarrow 3/2$ ).

## 2.4 ESTADOS DE OXIDACION DEL Fe.

El estado de oxidación de un elemento en cierto compuesto, es el estado del mismo con respecto al número de electrones que ha perdido o ha ganado, expresado como un número positivo o negativo indicando la carga iónica del átomo e igual a su valencia. Entonces, un cambio en el estado de oxidación implica la adición o la eliminación de un electrón de valencia y esto se manifiesta como un corrimiento isomérico, como se mencionó en la sección 2.3.2.

Para el hierro, los estados de oxidación más comunes son:  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , con configuraciones electrónicas de  $[\text{Ar}]3d^6$  y  $[\text{Ar}]3d^5$  respectivamente. Puesto que, la configuración electrónica de Fe es  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ . Entonces, la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  involucra la pérdida de un electrón 3d y causa una reducción en la coraza de los electrones s externos, provocando una variación de la densidad electrónica. En tal acepción, la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  al  $\text{Fe}^{3+}$  se manifiesta en la disminución del corrimiento isomérico (ISO).

Así, el estado de oxidación  $\text{Fe}^{3+}$  proporciona un corrimiento isomérico a velocidad menor que  $\text{Fe}^{2+}$ . No obstante cada estado de oxidación tiene diferente corrimiento isomérico, dentro de algún estado de oxidación el corrimiento puede variar de compuesto a compuesto, debido a efectos de carácter covalente.

Los rangos aproximados de los corrimientos isoméricos para los iones más comunes de hierro se da en la siguiente tabla 2.2 [12]. Allí, también se muestra una secundaria consideración importante: llamada el efecto de correlación del electrón diferente. Por ejemplo, la configuración  $3d^6$  de  $\text{Fe}^{2+}$  puede existir en las formas espín alto ( $S = 2$ ) o espín bajo ( $S = 0$ ), estos difieren substancialmente en sus efectos de blindaje o coraza sobre los electrones s, y por lo tanto muestran distintos corrimientos isoméricos.

		Espín bajo	Espín alto
Fe(0)	Fe	- 0.2 a - 0.1	---
Fe(II)	Fe <sup>+2</sup>	- 0.2 a +0.5	+0.6 a +1.7
Fe(III)	Fe <sup>+3</sup>	- 0.1 a +0.5	+0.1 a +0.5

**Tabla 2.2** Rangos aproximados de los corrimientos isoméricos (ISO) en mm/s de los iones de Fe más comunes. Estos valores son referidos al hierro metálico(Fe- $\alpha$ ) a temperatura ambiente.

## 2.5 PRINCIPALES OXIDOS Y HIDROXIDOS DE Fe.

El hierro (Fe) en forma de óxido o hidróxidos es muy común en la naturaleza, y son principales componentes de muchos compuestos minerales, rocas y suelos. Podemos encontrar compuestos de hierro en forma estable en dos estados de oxidación<sup>1</sup>: Oxidos de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. Los óxidos de hierro pueden servir como indicadores para las condiciones de reducción durante su formación. El contenido de agua o hidróxilo en óxidos de hierro, también puede ofrecer información sobre el entorno y condiciones de formación.

La estructura de muchos óxidos de hierro puede ser descrita, en general, como planos compactos de átomos de oxígeno con Fe principalmente ocupando los sitios octaédricos o como en algunos casos, ocupando los sitios tetraédricos. En los oxihidróxidos los átomos de hidrógeno de los grupos OH<sup>-</sup> son usualmente situados cerca al oxígeno particular[13], en vacantes adyacentes de sitios octaédricos.

El óxido de hierro más encontrado en rocas es magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), la magnetita contiene tanto Fe<sup>2+</sup> como Fe<sup>3+</sup>. Otros óxidos de hierro son la hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>). La hematita contiene Fe<sup>3+</sup> mientras la ilmenita

<sup>1</sup> Como se mencionó en la sección anterior, los estados de oxidación más comunes en la naturaleza.

contiene  $\text{Fe}^{2+}$ . En cuanto a los óxidos con presencia de agua (hidróxidos), tenemos la goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), que tiene una estructura de hexagonal compacta (ortorrómbica).

**Magnetita.** La magnetita es miembro del grupo espinel, de sistema cristalino cúbico y de estructura espinel inverso. La estructura espinel inverso de la magnetita es, un tercio de hierro como  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa todos los sitios tetrahedrales (sitios A), un tercio de hierro como  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa la mitad de los sitios octahedrales (sitios B), y un tercio de hierro como  $\text{Fe}^{2+}$  ocupa todos los sitios octahedrales (B).

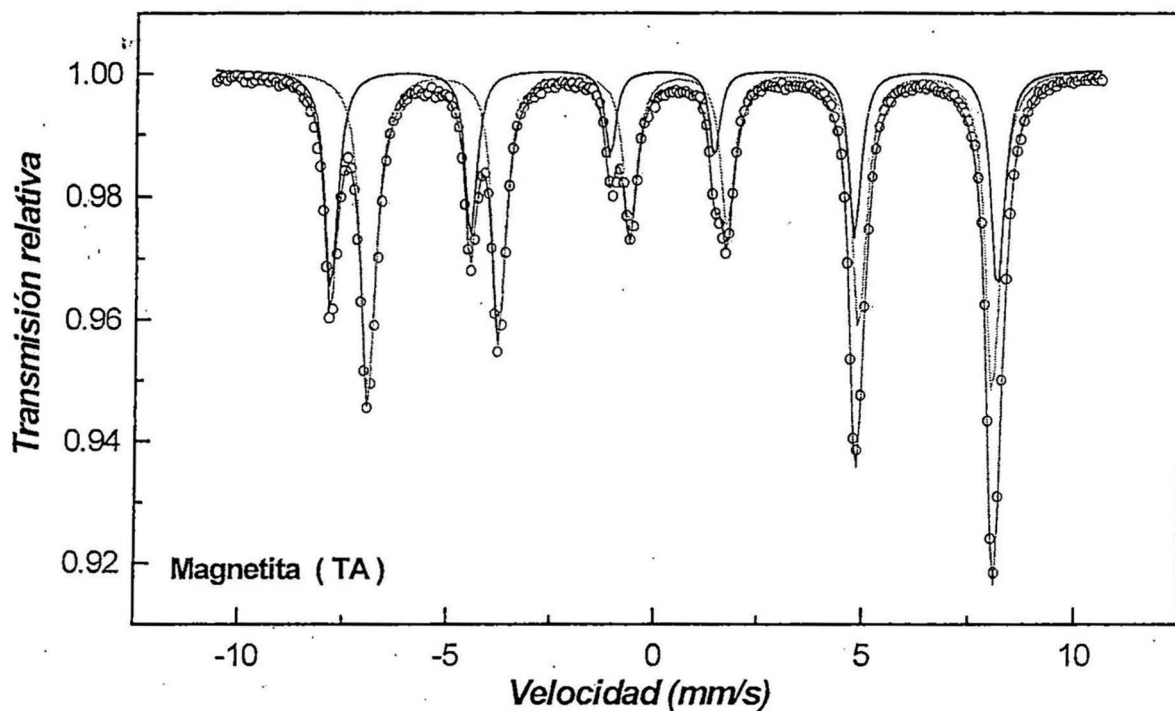


Figura. 2.7 Espectro Mössbauer de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a temperatura ambiente (TA)

A temperatura ambiente el espectro Mössbauer de la magnetita presenta dos componentes magnéticos, uno para cada sitio A y B, como se muestra en la figura 2.7. El sexteto de campo magnético mayor corresponde al sitio A (tetrahedral) y el de campo menor corresponde al sitio B (octahedral). Las líneas de los sitios B son notablemente más anchas que las líneas de los sitios A. Este fenómeno ha sido explicado como un efecto de *electrón-hopping* debido a la razón de intercambio sobre los sitios B, como resultado de la



existencia de dos sitios B magnéticamente no equivalentes, o de la multiplicidad de direcciones equivalentes en la estructura cúbica; que este puede sugerir para el ajuste con dos sextetos sobre la componente espectral del sitio B.

**Maghemita.** La maghemita tiene una estructura espinel no-estoquiométrica con átomos y vacancias distribuidos en 8 sitios tetrahedrales y 16 sitios octahedrales. A temperatura ambiente la maghemita es magnéticamente ordenado, puesto que en espectroscopia Mössbauer, se observa un sexteto con líneas anchas. La maghemita es inestable a altas temperatura, convirtiéndose en hematita.

**Hematita.** Este óxido de hierro de sistema cristalino hexagonal, la estructura de los óxidos de hierro rombohedrales comprende planos hexagonalmente compactado de oxígenos apilados. Por debajo 960 K es magnéticamente ordenado, y es esencialmente antiferromagnética, mostrando en espectroscopia Mössbauer un sexteto de desdoblamiento magnético como se muestra en la figura 2.7.

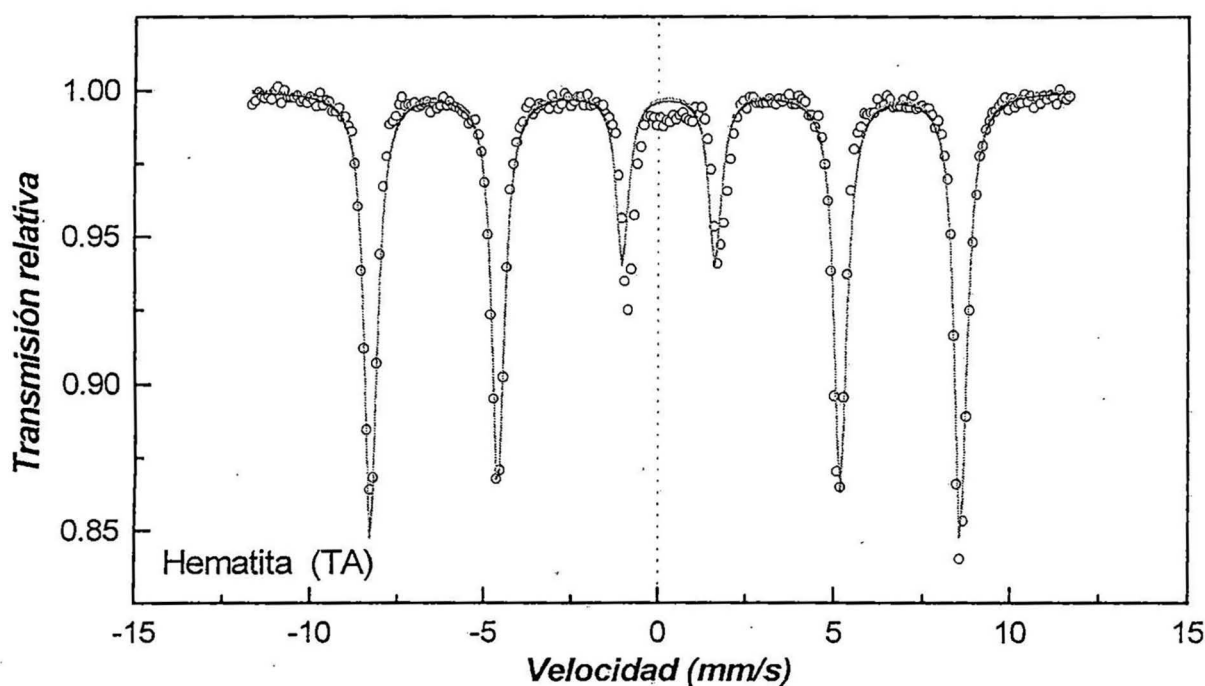


Figura. 2.8 Espectro Mössbauer de la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a temperatura ambiente (TA).

**Goethita.** La  $\alpha$ -FeOOH, el más común de los oxihidróxidos de hierro y un mineral abundante en la naturaleza. Su estructura consiste de cadenas dobles de  $[\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6]$  octahedral[13]. La goethita también puede ser vista como hexagonal compacto de oxígenos y hidróxilos con los planos apilados a lo largo de  $[001]$  en una secuencia ABAB.... Los iones Fe(III) ocupan los sitios octahedrales.

El espectro Mössbauer de la goethita a la temperatura ambiente consiste de una distribución de sextetos y/o dobletes, mostrando cierto grado de ordenamiento magnético a esta temperatura.

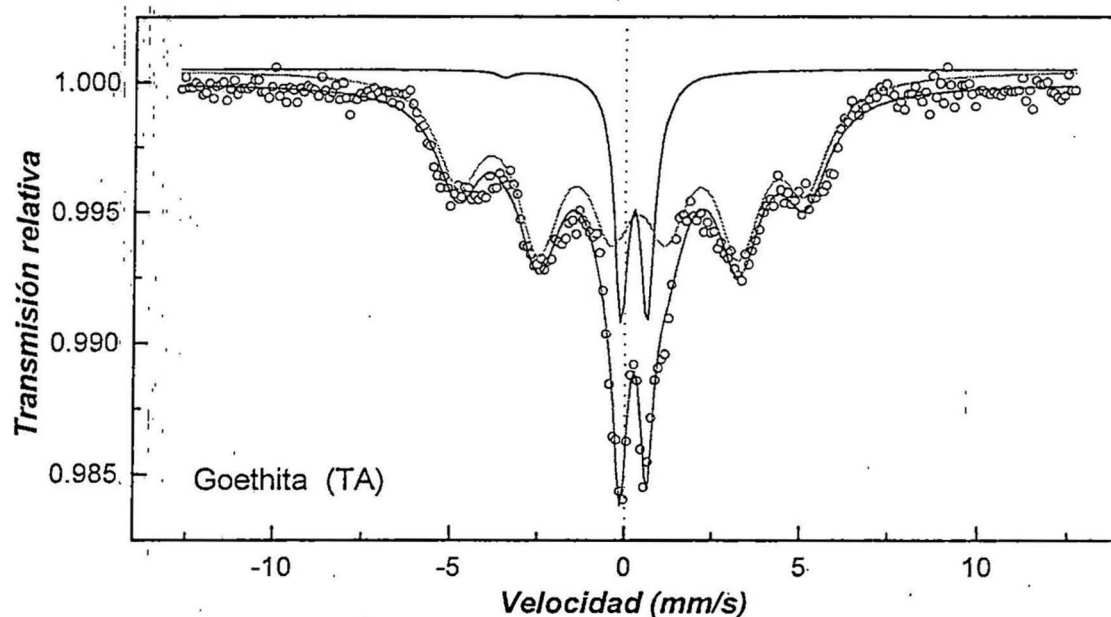


Figura. 2.9 Espectro Mössbauer de la goethita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a temperatura ambiente (TA)

## CAPITULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 PROCESO DE OBTENCION DE DATOS

Este trabajo está basado en la espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , puesto que esta técnica resulta ser particularmente útil para analizar las obsidianas desde un punto de vista atómico, es decir, el comportamiento de átomo de  $^{57}\text{Fe}$  con su entorno.

##### 3.1.1 Espectrómetro Mössbauer

El equipo espectrómetro Mössbauer utilizado corresponde a un sistema convencional, es decir, a una geometría de transmisión, el que se encuentra en el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer de la Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

En la figura.3.1 se muestra el diagrama de bloque del espectrómetro Mössbauer empleado en el presente trabajo, que básicamente consta de las siguientes unidades:

##### 1. *La fuente de radiación.*

Esta contiene el precursor radiactivo de isótopo Mössbauer incorporado en una matriz adecuada. En el presente se usó el  $^{57}\text{Co}$  (incorporado en una matriz de Rh) que es el precursor radioactivo de  $^{57}\text{Fe}$ , y tiene un período de semidesintegración de 270 días, desintegrándose en  $^{57}\text{Fe}$  según el esquema de la figura 2.2.

## 2. *Absorbente (Muestra).*

Para la EM el absorbente debe cumplir las condiciones de contener el mismo isótopo Mössbauer en el estado fundamental que, el que produce la fuente en estado excitado; tener una concentración de isótopo Mössbauer la más alta posible, para el  $^{57}\text{Fe}$  la mínima exigida es el 0.01% en peso de la muestra; un espesor óptimo, que está relacionado con el coeficiente de absorción de la muestra para la radiación Mössbauer.

Para este trabajo las muestras obsidianas se utilizaron en forma de polvo. La cantidad de masa de la muestra que se empleo para el análisis Mössbauer, fue en promedio de  $\approx 240(5)$  mg. Antes de colocarla en el portamuestra, dicho polvo se molió en un mortero con el fin de homogeneizar la muestra.

## 3. *Transductor de velocidades*

Llamado a veces transductor, es un dispositivo electromagnético, que tiene la capacidad de realizar movimientos predeterminados repetitivos impuestos por el generador de funciones que está sincronizado con el analizador multicanal.

## 4. *Generador de funciones o de onda (GFO).*

Aquel que genera las señales de onda para el transductor, la forma de la onda puede variar según el espectrómetro usado (siendo: Velocidad constante, onda triangular u onda sinusoidal), el equipo usado trabaja con una señal triangular, es decir, la aceleración es constante.

## 5. *El detector.*

Son detectores de radiación  $\gamma$  o X, en este caso, es un detector proporcional (Gas de Xe) (DP), que son muy usados para la EM donde la energía de los fotones es  $E < 40\text{keV}$ .

Tiene una geometría cilíndrica con una ventana lateral de berilio y un hilo de central de tungsteno.

#### 6. *Unidades de Amplificación.*

Consta de un pre-amplificador y un amplificador, son los encargados de amplificar los pulsos detectados, estas unidades son mostradas en el esquema de la figura 3.1.

#### 7. *Los analizadores.*

Los pulsos detectados y amplificados, son primero discriminados con un analizador monocanal y luego son registrados por un analizador multicanal (AMC), que está sincronizado con el transductor de velocidades. Este último incluye cierto número  $M$  ( $M=512, 1024$ , etc.), de registros de memoria o canales y cada canal almacena pulsos de manera independiente, que son registrados a través de ordenadores.

#### 3.1.2 **Sistemas a bajas temperaturas.**

Para obtener mayor información con esta técnica, se suele enfriar al absorbente (la muestra). Para ello se utiliza un *crióstato* lleno de  $N_2$ , Helio líquido, o un sistema criogénico de ciclo cerrado. Entonces para realizar medidas a bajas temperaturas se usó un crióstato de Nitrógeno líquido (NLq), que nos permite medidas por encima de los 77K.

El crióstato de Nitrógeno líquido (NLq) es parecido a un termo muy grande, el cual tiene una región central por donde ingresa el  $N_2$  líquido. Este reservorio está aislado del exterior por una cubierta concéntrica, a la cual se le hace un alto vacío, mediante sistemas apropiados. El absorbedor no está en contacto directo con el  $N_2$ , sino sujeto a la parte inferior externa del tanque interior, debido a que el  $N_2$  líquido en contacto con el ambiente se evapora muy rápido. El aislamiento térmico es crucial pero, a la vez se le debe

dejar un pequeño respiradero para que lentamente se evapore el  $N_2$  y no provoque daños al interior si se cierra completamente.

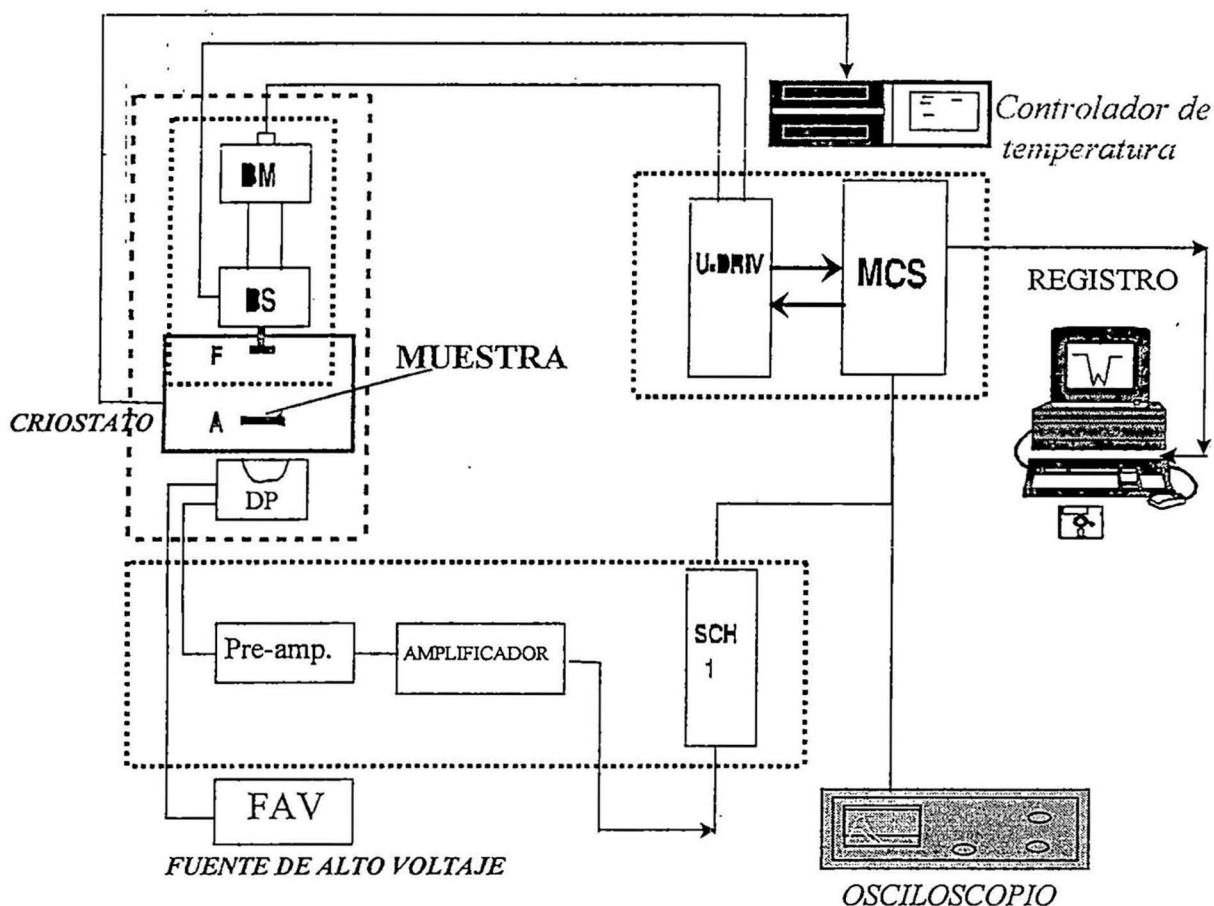


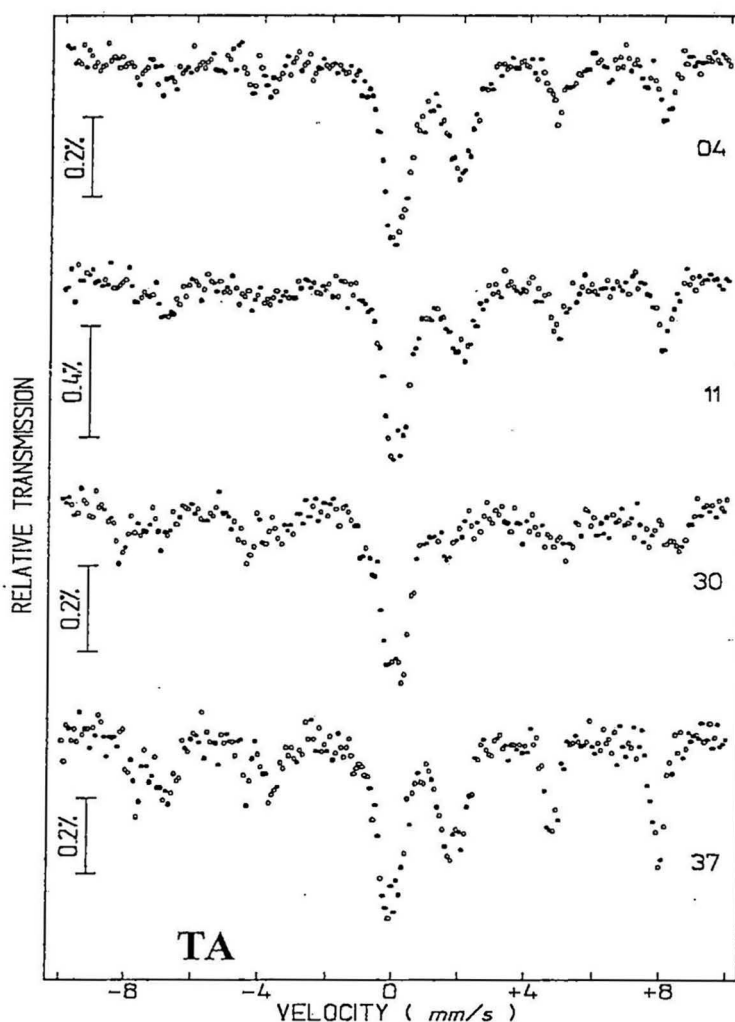
Figura 3.1 Diagrama esquemático del espectrómetro Mössbauer.

### 3.1.3 Espectros Mössbauer

Básicamente hay dos tipos de información que pueden ser derivados del espectro Mössbauer. Las líneas de energía absoluta y relativa son determinadas por efectos electrónicos sobre los niveles de energía. Estos efectos son generalmente tomados juntos como *parámetros hiperfinos*.

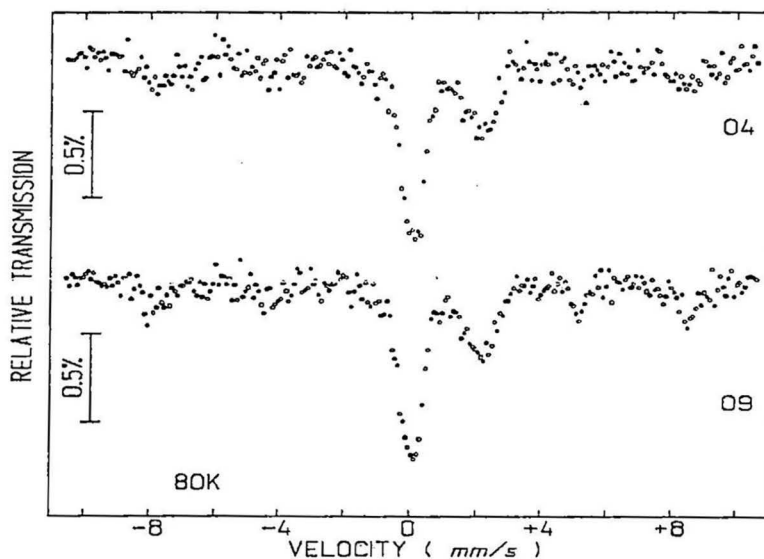
Los espectros son obtenidos midiendo las intensidades de los rayos  $\gamma$  Mössbauer a través de un absorbedor en polvo conteniendo el isótopo Mössbauer en estado fundamental.

La figura 3.2 muestra los espectros Mössbauer de las muestras CAR No. 04, 11, 30, y 37 tomadas a temperatura ambiente (TA) en una geometría de transmisión. Estos espectros Mössbauer fueron medidos a una velocidad de 10mm/s, con una razón de conteo de  $\approx 9$ -10 cuentas por segundo.



**Figura 3.2.** Espectros Mössbauer experimental a temperatura ambiente (TA) de las muestras CAR No. 04, 11, 30, y 37 tomadas en una geometría de transmisión.

Las muestras CAR No. 04 y CAR No. 09 fueron tomadas a 80 K, para ver el comportamiento del átomo Mössbauer en su entorno de las obsidianas. Los espectros Mössbauer se muestran en la figura 3.3.



**Figura 3.3** Espectros Mössbauer de las muestras CAR No. 04 y 09 a 80 K.

## 3.2. PROCESAMIENTO DE DATOS

### 3.2.1. Ajuste de espectros.

El ajuste de espectros Mössbauer fue realizado a través del programa de ajuste de espectros Mössbauer NORMOS[14]. Este programa consiste en:

- i). Procesar los datos; linealizando la velocidad triangular y la superposición ('folding') de las dos imágenes del espectro.
- ii). Simular el espectro por composición de líneas especiales (Lorentzianas, Gaussianas, Voigt), a partir de los parámetros de entrada; como: ancho de línea, posiciones, etc.
- iii). Ajustar el espectro experimental por mínimos cuadrados, hasta conseguir una buena convergencia de los resultados.
- iv). Imprimir los valores de los resultados, su desviación estándar (error) y su área porcentual, en un archivo de salida.



Como criterio de ajuste fue usado la función  $\chi^2$  definida por:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-n} \sum_{l=1}^N \frac{Y_c(l) - Y_d(l)}{\sqrt{Y_d(l)}} \quad (3.1)$$

Donde N es el número de puntos (canales), n es el número de parámetros a ser ajustados,  $Y_c(l)$  y  $Y_d(l)$  son los puntos de los espectros experimental y ajustado en cada canal. Este criterio es aplicable a espectros con buena estadística; cuando  $\chi^2 = 1$  se tiene un buen ajuste. Para los espectros con baja estadística, este criterio no puede ser aplicado.

### 3.2.2 Programa de ajuste de espectros Mössbauer NORMOS.

El programa **NORMOS Ver. 95**, consta de dos programas WSITE (Programa Normos por sitios cristalinos) y WDIST (Programa Normos por distribuciones de sitios), que permite evaluar el espectro Mössbauer, obteniendo de él valores de parámetros hiperfinos que corresponden a sitios o distribuciones de los isótopos Mössbauer. La elección de uno u otro programa depende de la naturaleza de los espectros analizados. El programa WSITE se utiliza generalmente cuando se conoce la existencia de sitios definidos de Fe sin ninguna correlación entre los parámetros hiperfinos de uno u otro sitio. El programa WDIST se utiliza cuando resulta evidente la existencia de uno o más distribuciones de sitios con alguna correlación entre sus parámetros hiperfinos. En el presente trabajo se empleó el programa NORMOS WSITE, ya que suponemos la presencia de sitios definidos de Fe en las muestras obsidianas.

A continuación se explicará en breve las principales variables de entrada requeridas en el archivo de entrada de datos y los parámetros iniciales de ajuste.

a) Un formato de **entrada (DATA-Namelist Parameters)**, en donde se especifican los *parámetros de control de datos que provienen del espectro experimental*, tales como: formato con que ingresan los datos (\*.TRI), número de cuentas (NMIL), velocidad máxima (VMAX), señal triangular del "driver" (TRIANG), punto tentativo de doblez (FOLD), etc.;

y los parámetros que *controlan el tipo de computo teórico* a ser ejecutado, como por ejemplo: ajuste del espectro (FIT), o si se desea una comparación entre el espectro experimental y teórico (ZROFIT), simulación del espectro (SIMULT), y la salida de los resultados (REMOTE, PLTDAT, PLTSUB, LISTPR), etc.

b) Otra entrada (PARAM-Namelist Parameters), en donde se *indican los parámetros que controlan las diversas variables hiperfinas*. Esto varía de acuerdo al método de ajuste escogido, WSITE o WDIST. Además, se puede tomar en consideración el efecto de textura magnética, tanto para sitios magnéticos (sextetos) como para sitios paramagnéticos (dobletes), con las variables A23 y A21, respectivamente.

Según el programa NORMOS WSITE, éste acepta varios sitios cristalinos no equivalentes de Fe. Generalmente, se requiere ajustar una gran cantidad de variables, partiendo de un valor inicial, para lo cual se dejan sueltas con la orden .T. (=TRUE); y se mantienen fijas en el ajuste con la orden . F. (= FALSE). Adicionalmente, este programa posee otra posibilidad de ajustar los espectros mediante la solución exacta del hamiltoniano estático para cualquier transición Mössbauer (HAMILT=.T.,). Esta posibilidad necesita de los valores de los espines en los estados fundamental y excitado, además de la razón del factor  $g$  nuclear entre estos estados. Asimismo, se toma en consideración el cambio de la paridad de la transición, el número cuántico angular de la radiación y la razón entre los momentos cuadrupolares del estado excitado y fundamental [14].

Las variables que permiten acompañar los cambios locales alrededor de los sitios de Fe son los parámetros hiperfinos: **Corrimiento Isomérico (ISO)**, **Desdoblamiento Cuadrupolar (QUA)** y el **Campo Magnético Hiperfino (BHF)**. También se comparan las diferentes áreas porcentuales de absorción (ARE) para cada sitio de Fe.

## CAPITULO 4

### ANALISIS Y RESULTADOS

#### 4.1 LOS ESPECTROS MÖSSBAUER DE LAS OBSIDIANAS

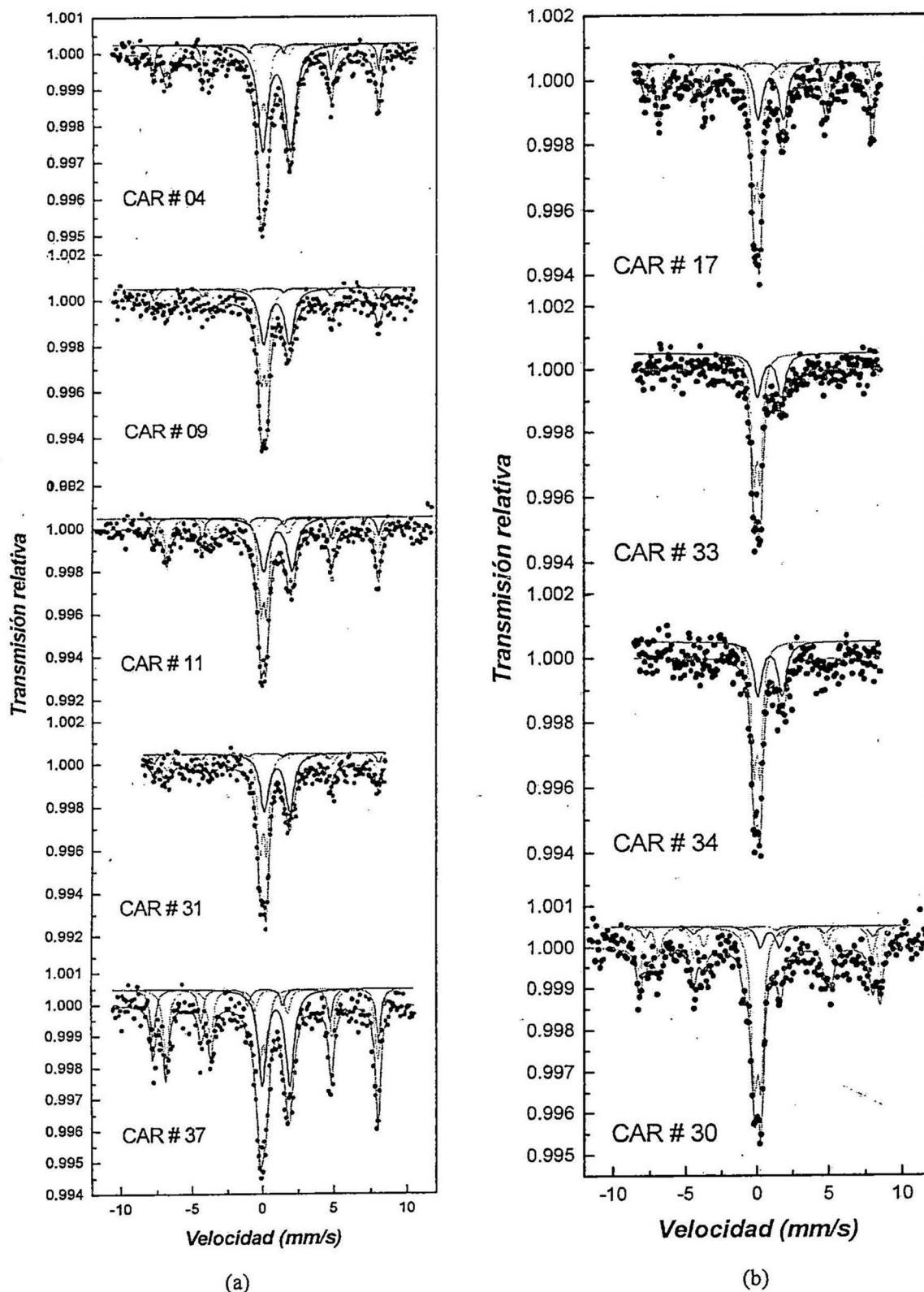
Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran los espectros Mössbauer de las muestras arqueológicas así como de las muestras geológicas (fuentes). Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente (TA). Los tiempos de conteo (tiempo de toma de datos) fueron del orden de 90-95 h., esto es debido al poco porcentaje de Fe presente en las muestras obsidianas.

##### 4.1.1 Caracterización Mössbauer de las Obsidianas

Los espectros Mössbauer de las obsidianas tienen como característica común, un doblete asimétrico, con una línea alrededor de velocidad cero y la otra de velocidad 2mm/s. La asimetría y el ensanchamiento inhomogéneo de las líneas son probablemente debido a la distribución simultánea de la interacción cuadrupolar y el corrimiento isomérico del desorden químico y topológico del entorno de Fe en el estado de vidrio, Jean-Rene Regnard y colaboradores [15].

El doblete asimétrico es atribuido a la superposición de dos dobletes. Uno asociado al ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y el otro doblete al ión ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ). El primero con corrimiento isomérico<sup>1</sup> alrededor de **0.145 mm/s** y desdoblamiento cuadrupolar de **0.455 mm/s**. El segundo doblete tiene corrimiento isomérico alrededor de **1.079 mm/s** y desdoblamiento

<sup>1</sup> Los corrimientos isoméricos (ISO) son referidos respecto al Fe - $\alpha$  a temperatura ambiente (TA).



**Figura 4.1** Espectros Mössbauer a temperatura ambiente (TA) de las muestras arqueológicas de la secuencia de Ayacucho (Colección MacNeish). (a) Muestras con proporción importante de  $\text{Fe}^{2+}$ . (b) Muestras con mayor presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  de la misma colección.

cuadrupolar de **1.931 mm/s**. Esta característica se presenta en la mayoría de muestras, excepto para el CAR # 28 y 29, donde el ancho de línea mostrado es superior a lo esperado.

En general, se plantea un modelo de ajuste de dos dobletes, uno para el sitio de  $\text{Fe}^{3+}$  y otro para el sitio  $\text{Fe}^{2+}$ ; sin embargo para las muestras 28 y 29 del grupo de obsidianas de tipo Ayacucho se plantea un segundo modelo de ajuste alternativo, como se explicará en la sección 4.1.2.

La contribución de los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) es notoria en todas las muestras, mientras que la contribución de los iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es visualmente apreciable, para las muestras CAR # 17, 33 y 34. En estas muestras la contribución de los iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), es mayor que los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ). En la muestra CAR No.30, la razón de las contribuciones ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) de estos iones es 5.69, es decir que los iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) son marcadamente mayoritarios. Otra gran diferencia se aprecia también en los desdoblamientos cuadrupolares, donde los valores para esta muestra se encuentra muy alejados de los otros valores de las otras muestras de la colección, como se ve en el gráfico de los QUAs (Fig. 4.6).

Aparte de los dobletes asimétricos presentes en las obsidianas, casi todas las muestras contienen líneas extras correspondientes a las interacciones magnéticas (sextetos), a excepción de algunas y las muestras fuentes, que son atribuidas a óxidos de hierro.

Asimismo se observa que el ancho de cada línea (0.60 - 0.80 mm/s) es considerablemente más grande que el ancho de línea experimental (0.30 mm/s) como es de esperar. Esto debido a que la magnitud de las interacciones hiperfinas es sensible al espaciamiento interatómico, el cual tiene una distribución de valores en los materiales vidriosos como la obsidiana.

Los anchos promedios de las líneas asociadas a los estados férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) para las muestras obsidianas de la colección MacNeish, Maymi y Casa Vieja fueron de: 0.47, 0.47 y 0.46 mm/s respectivamente. En el caso de los valores para las líneas ferrosas ( $\text{Fe}^{2+}$ ) fueron

de: 0.68, 0.79 y 0.82 mm/s. Para el caso de las muestras CAR No. 29 y 28, el ancho de línea promedio correspondiente a los sitios  $\text{Fe}^{2+}$  (A) fue de 0.51 mm/s.

Los espectros Mössbauer fueron ajustados con el programa NORMOS (Ver'95) de R. Brand [14] teniendo en cuenta el modelo anteriormente mencionado. Los valores obtenidos del ajuste para los parámetros hiperfinos son tabulados en la Tabla.4.1, tanto para las muestras arqueológicas como para las muestras geológicas. En la Tabla 4.1 se muestran también los parámetros de desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta E_Q$  y corrimiento isomérico  $\delta$  para los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , asimismo se presenta la razón de las áreas para los mismos sitios y el porcentaje de Magnetita presente en las muestras obsidianas.

#### 4.1.2 Las muestras CAR # 28 y CAR # 29.

Como se mencionó en la sección anterior, para estas muestras se planteó el ajuste con dos sitios  $\text{Fe}^{2+}$  de coordinación diferente para cada sitio. En el caso particular de la muestra CAR # 28, se presentan dos modelos de ajuste como se muestra en la Figura 4.2, donde los ajustes se adecuan para cada modelo planteado. Los parámetros hiperfinos obtenidos según este modelo se muestran en la Tabla 4.2

Para la muestra CAR # 29 se presenta un modelo de ajuste, como se muestra en la Figura 4.2, donde, se ve un sitio de  $\text{Fe}^{3+}$  de coordinación tetrahedral; y dos sitios  $\text{Fe}^{2+}$ , un sitio del ion  $\text{Fe}^{2+}$ (A) de coordinación tetrahedral y otro sitio  $\text{Fe}^{2+}$ (B) de coordinación octahedral [17].

Para el caso de la muestra CAR # 28 se dan dos modelos de ajuste, como se muestra en la figura 4.2; un modelo, para el cual se presenta el sitio del ion  $\text{Fe}^{3+}$  tetrahedralmente coordinado y dos sitios del ion  $\text{Fe}^{2+}$ , uno tetrahedralmente coordinado (sitio  $\text{Fe}^{2+}$  (A)) y otro octahedralmente coordinado (sitio  $\text{Fe}^{2+}$  (B)) [17,18].

Muestra	Tipo <sup>1</sup>	$\Delta E_Q^{Fe^{3+}}$ (mm/s)	$\Delta E_Q^{Fe^{2+}}$ (mm/s)	$\delta Fe^{3+}$ (mm/s) <sup>2</sup>	$\delta Fe^{2+}$ (mm/s)	$\frac{Area^{3+}}{Area^{2+}}$	% $Fe_3O_4$
<i>Colección MacNeish</i>							
CAR 04	A	0.48(1)	1.99(5)	0.14(2)	1.06(5)	0.33(1)	34.13
CAR 09	A	0.43(1)	1.82(1)	0.17(2)	1.05(1)	0.90(1)	25.76
CAR 11	A	0.43(2)	2.01(1)	0.15(1)	1.16(1)	0.86(1)	42.13
CAR 17	A	0.41(2)	1.78(2)	0.15(1)	1.12(2)	1.25(2)	35.07
CAR 30	A	0.47(5)	1.34(5)	0.15(4)	1.03(5)	5.69(3)	26.05
CAR 31	A	0.47(1)	1.80(1)	0.14(1)	1.12(1)	0.91(1)	27.19
CAR 33	A	0.45(2)	1.69(3)	0.16(1)	1.04(2)	1.60(2)	--
CAR 34	A	0.45(2)	1.72(3)	0.16(2)	1.07(3)	1.35(1)	--
CAR 37	A	0.49(3)	1.96(3)	0.13(2)	1.04(2)	0.42(1)	53.35
<i>Maymi</i>							
M055	A	0.50(3)	1.94(1)	0.13(1)	1.06(1)	0.46(2)	24.04
M248-4	A	0.48(1)	2.05(1)	0.12(1)	1.08(1)	0.34(2)	44.33
M248-5	A	0.52(5)	2.05(2)	0.14(2)	1.09(2)	0.39(1)	50.64
M282	A	0.44(1)	1.89(2)	0.16(1)	1.05(1)	0.53(1)	--
M328	A	0.46(2)	0.76(5)	0.09(1)	1.15(3)	3.44(1)	--
M343	A	0.39(2)	2.01(2)	0.13(2)	1.08(2)	0.49(1)	33.52
<i>Casa Vieja</i>							
#1001A	A	0.41(2)	1.90(2)	0.17(1)	1.01(2)	0.99(1)	35.24
#1001B	A	0.44(1)	1.98(3)	0.22(1)	1.03(1)	0.68(2)	44.55
#0292	A	0.36(2)	2.08(4)	0.17(1)	1.16(1)	0.92(3)	41.76
#5507	A	0.36(2)	1.81(5)	0.11(2)	1.17(3)	0.79(2)	17.87
<i>Ccampatilla</i>							
CCAMP	G	0.46(1)	1.84(3)	0.13(1)	1.04(2)	0.42(2)	--
<i>Sencca</i>							
RYCA	G	0.44(3)	2.29(3)	0.13(1)	1.14(2)	0.43(2)	--
<i>Cotallalli</i>							
COT01	G	0.43(3)	1.93(3)	0.17(2)	1.05(2)	0.52(2)	--
COT02	G	0.45(2)	1.87(3)	0.11(1)	1.06(2)	0.49(2)	--

**Tabla 4.1** Parámetros hiperfinos Mössbauer de las Obsidianas Peruanas (no se incluyen las muestras CAR # 28 y 29).  $\Delta E_Q^{Fe^{3+}}$  y  $\Delta E_Q^{Fe^{2+}}$  son los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes;  $\delta Fe^{3+}$  y  $\delta Fe^{2+}$  los corrimientos isoméricos; los datos referidos del  $Fe^{2+}$  corresponden al sitio B  $Fe^{2+}$ . Los números en paréntesis indican la incertidumbre en la última cifra significativa.

<sup>1</sup> A, arqueológico; G, geológico.

<sup>2</sup> Los corrimientos isoméricos ( $\delta$ ) son referidos respecto al Fe -  $\alpha$  a temperatura ambiente.



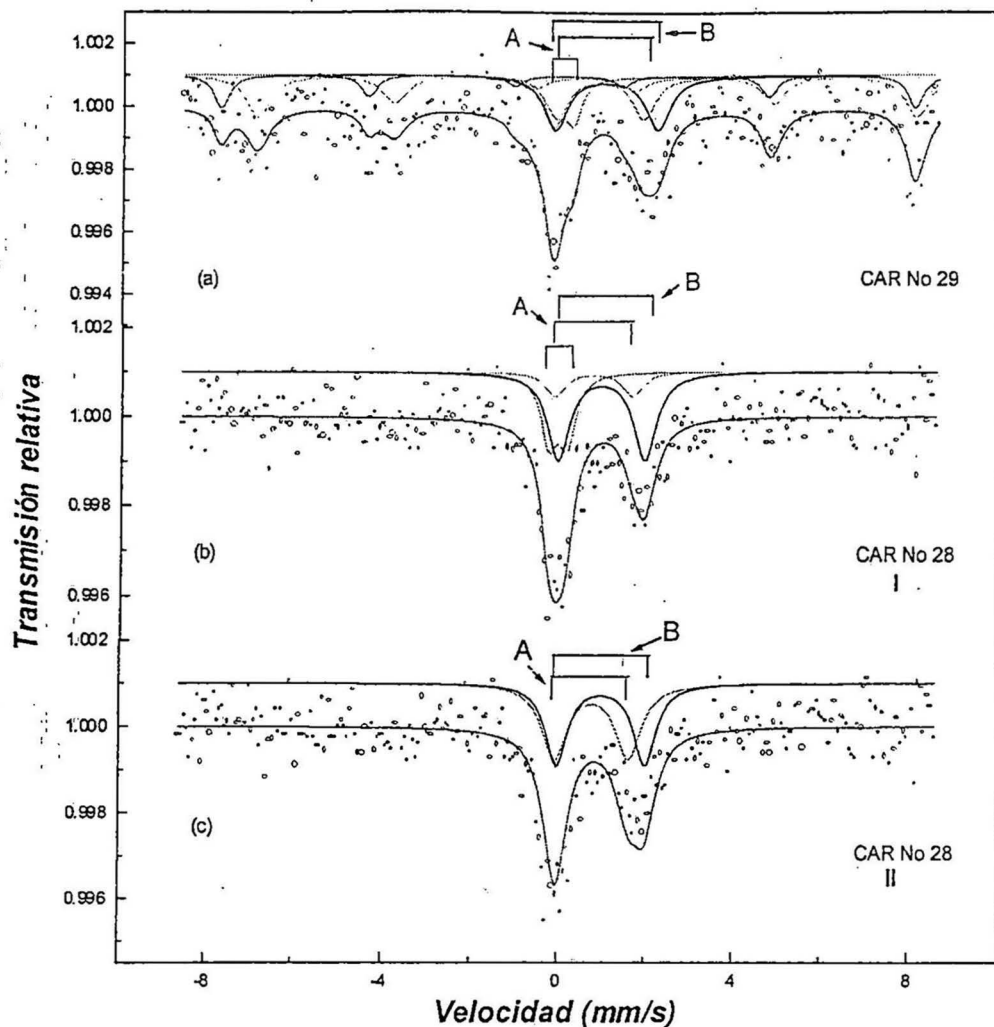


Figura 4.2 Espectros Mössbauer de las muestras CAR # 29 y 28, mostrando los modelos de ajuste.

CAR #	$\Delta E_Q^{Fe^{3+}}$ (mm/s)	$\Delta E_Q^{Fe^{2+}(A)}$ (mm/s)	$\Delta E_Q^{Fe^{2+}(B)}$ (mm/s)	$\delta_{Fe^{3+}}$ (mm/s)	$\delta_{Fe^{2+}(A)}$ (mm/s)	$\delta_{Fe^{2+}(B)}$ (mm/s)	$\frac{Area^{3+}}{Area^{2+}}$	$\chi^2$
29	0.47(2)	2.01(2)	2.36(1)	0.13(2)	0.99(2)	1.14(2)	0.56(2)	1.15
28 (I)	0.42(2)	1.79(1)	1.99(2)	0.07(2)	0.89(2)	1.07(3)	0.57(3)	0.99
28 (II)	--	1.71(2)	2.04(2)	--	0.90(2)	1.11(3)	--	1.19

Tabla 4.2 Parámetros hiperfinos Mössbauer de las obsidias peruanas, para las muestras CAR # 28 y 29.

$\Delta E_Q^{Fe^{3+}}$ ,  $\Delta E_Q^{Fe^{2+}(A)}$  y  $\Delta E_Q^{Fe^{2+}(B)}$  son los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes;  $\delta_{Fe^{3+}}$ ,  $\delta_{Fe^{2+}(A)}$  y  $\delta_{Fe^{2+}(B)}$  los corrimientos isoméricos.



#### 4.1.3. La secuencia Maymi - Casa Vieja

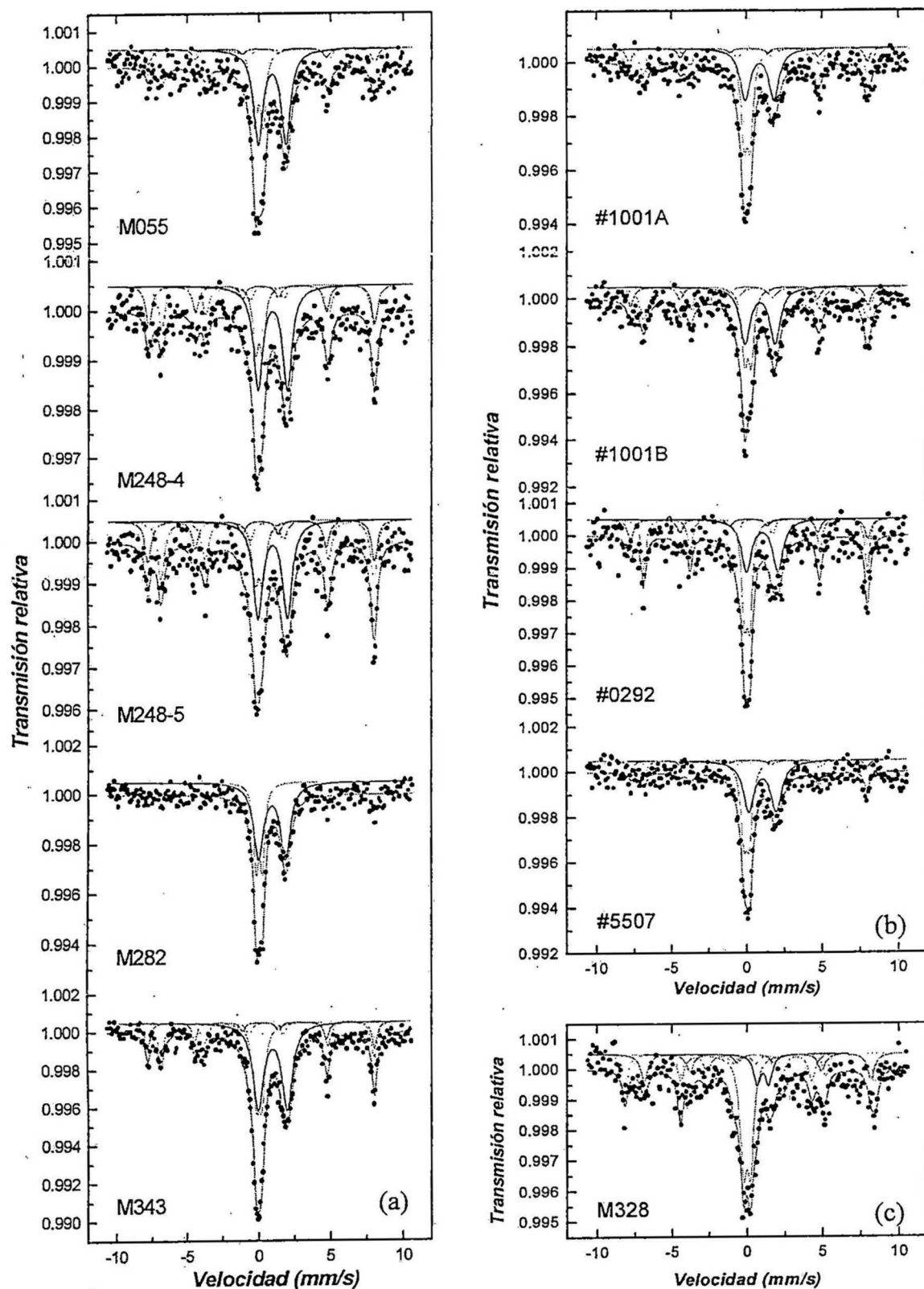
Todas las muestras del sitio Maymi presentan componentes magnéticas atribuidas al óxido de hierro magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a excepción de la muestra M282, donde la presencia de sitios magnéticos no es muy evidente, como se puede ver en la figura 4.3(a). Las muestras M248-4 y M248-5 tienen mayor porcentaje de Fe en forma de magnetita, 44.3 y 50.5 % respectivamente. Estas obsidianas, tienen una mayor deformación axial de la carga eléctrica local en su entorno del átomo Mössbauer, con respecto a las obsidianas de Ayacucho; esto se puede ver en que los desdoblamientos cuadrupolares son ligeramente mayores a las muestras de Ayacucho.

Para este grupo de muestras existe un espectro muy particular correspondiente a la muestra **M328**. Este espectro escapa de las características comunes de una obsidiana. La diferencia más notoria se ve en el doblete atribuido a  $\text{Fe}^{2+}$  (QUA = 0.76 mm/s y ISO = 1.15 mm/s). Asimismo esta muestra no tiene presencia de magnetita. La componente magnética es atribuida básicamente a la Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (BHF=51.5T), como puede verse en la figura 4.3(c).

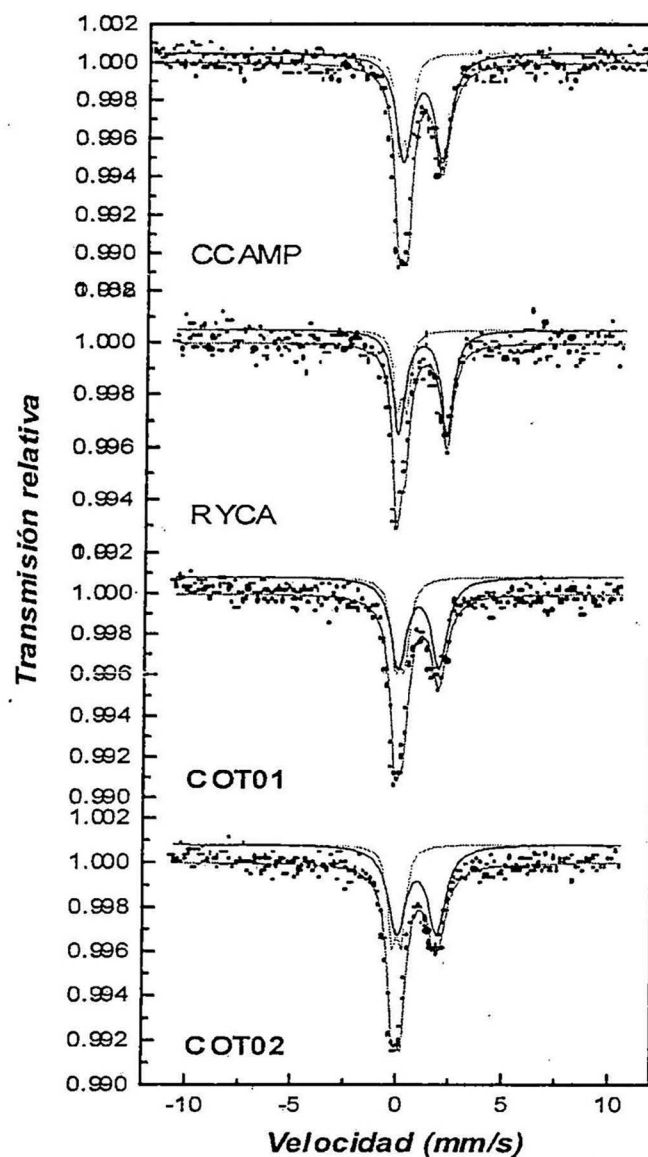
Las obsidianas del sitio Casa Vieja, presentan Fe en forma de óxidos, magnetita, con un porcentaje no mayor al 50 %. Los espectros Mössbauer de estas muestras se caracterizan por tener el ancho de línea (para el sitio  $\text{Fe}^{2+}$ ) mayor que las demás muestras arqueológicas, esto se aprecia en la figura 4.3(b). Asimismo presentan menores desdoblamientos cuadrupolares para los sitios  $\text{Fe}^{3+}$  que las de Maymi y Ayacucho (QUA  $\cong$  0.39 mm/s).

#### 4.1.4. Las obsidianas geológicas

La característica común de los espectros de las obsidianas geológicas es la ausencia de sitios magnéticos mostrando dos dobletes de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  característicos de las obsidianas, como se muestra en la figura 4.4. Esta situación se explica debido a que estas muestras son naturales, como tal no han sufrido la intervención de la mano del hombre.



**Figura 4.3** Espectros Mössbauer a temperatura ambiente (TA) de las muestras de la secuencia de Costa Sur. (a) Obsidias arqueológicas del sitio Maymi (Dpto. de Ica). (b) Obsidias arqueológicas del sitio de Casa Vieja. (c) Muestras M328 particular del sitio de Maymi.



**Figura 4.4.** Espectros Mössbauer de las obsidias geológicas de los sitios de Ccampatilla (CCAMP) y Sencca (RYCA) a temperatura ambiente (TA).

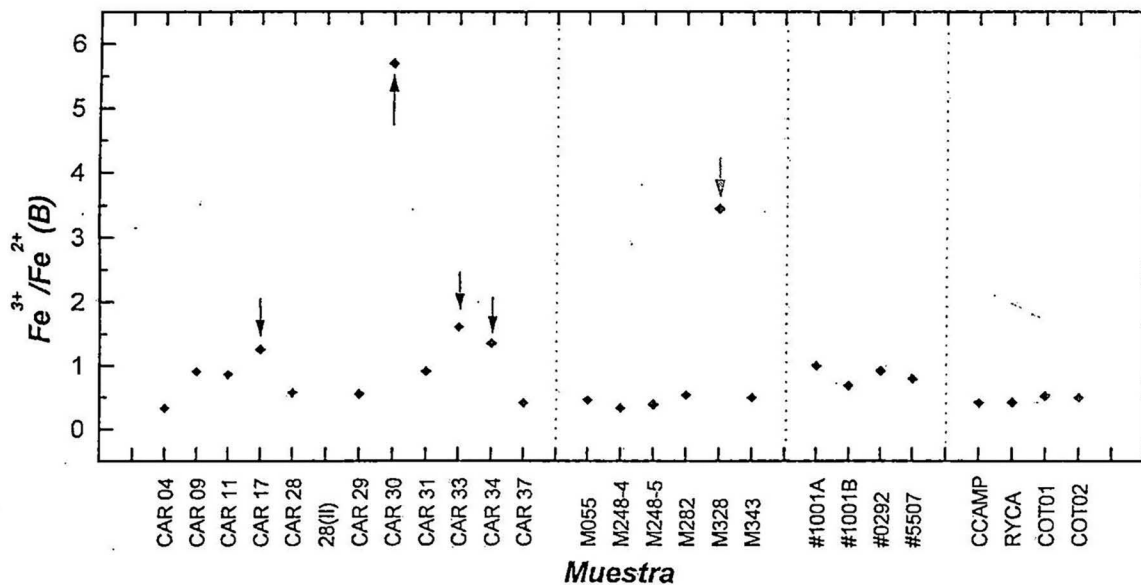
#### 4.2 ANALISIS DE LOS GRUPOS DE OBSIDIANAS (QUAs - $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ )

La espectroscopia Mössbauer como una técnica de investigación es un medio útil para estudiar la estructura y el enlace de las sustancias amorfas, puesto que esta técnica es sensible a la configuración de los vecinos más cercanos y al estado de oxidación del átomo Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  [20]. Por otra parte, los parámetros hiperfinos obtenidos de esta técnica,

nos permiten analizar los grupos de obsidianas pertenecientes a una fuente dada, siempre en cuando se disponga de un conjunto grande de muestras, donde una correlación estadística sea posible. Es decir, a partir de esto se puede determinar las rutas de intercambio existente en el período prehistórico del antiguo poblador.

En este trabajo, se dan los parámetros hiperfinos (Tablas. 4.1 y 4.2), para el grupo de obsidianas peruanas estudiadas tanto como para las muestras Arqueológicas (A) como para las muestras Geológicas (G) y, a partir de estos comparar los grupos de obsidianas peruanas.

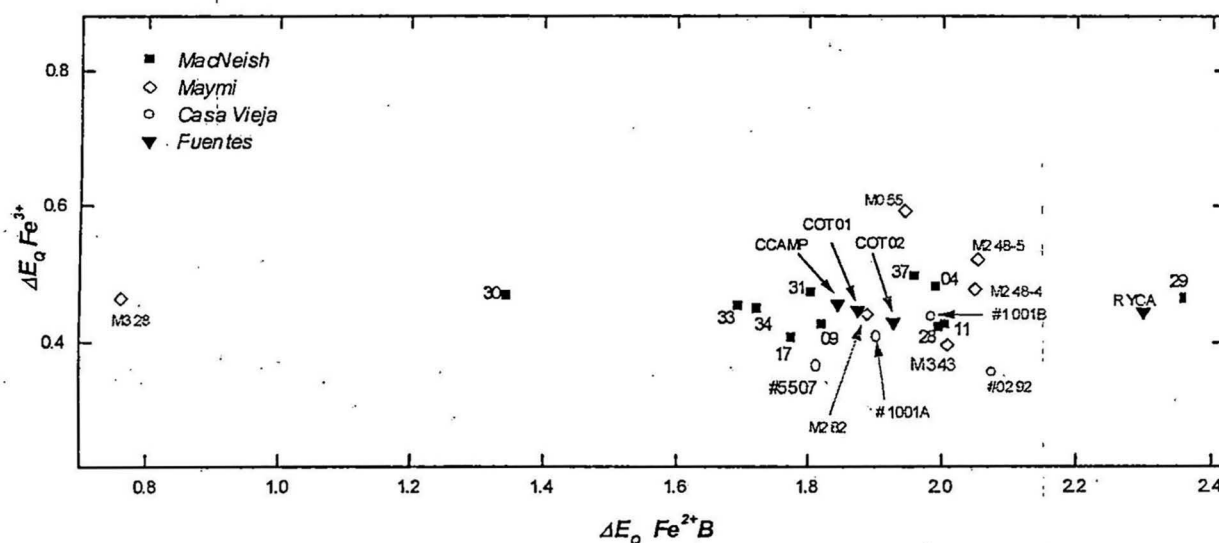
La figura 4.5 muestra la razón férrico/ferroso para todas la muestras estudiadas. Allí, podemos ver que la diferencia más clara se aprecia en las muestras CAR No. 17, 30, 33 y 34 de la colección MacNeish (muestras de origen arqueológico de Ayacucho). Asimismo estas muestras se caracterizan por tener una mayor razón férrico/ferroso, como puede notarse en las tablas de los parámetros hiperfinos (Tablas 4.1 y 4.2).



**Figura 4.5** Diagrama mostrando la razón de áreas para los sitios  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  en las obsidianas peruanas, notándose la diferencia para algunas muestras arqueológicas.

La Figura 4.6 muestra una asociación de los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para todas las muestras de obsidianas. Este gráfico es útil para la asociación de las muestras de obsidianas arqueológicas y geológicas. G. Longworth y S. E. Warren desarrollaron un trabajo de aplicación de la espectroscopia Mössbauer a la caracterización de fuentes de obsidiana, publicada en *Journal of Archaeological Science* (1979), donde correlacionan los parámetros de desdoblamientos cuadrupolares para los dobletes ferroso y férrico [18].

La gráfica de la figura 4.6 muestra que el material (muestras obsidianas) de cada fuente (origen) presenta puntos de datos dentro de una región razonablemente definida. Estas regiones están claramente separadas para las muestras fuentes de Ccampatilla y Sencca, donde las muestras de Maymi y Casa Vieja están dentro de la región de la fuente de CCAMP.



**Figura.4.6** Gráfico de los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes debido a los iones férrico y ferroso en las muestras de las obsidianas peruanas, tanto como las muestras geológicas como para las arqueológicas.

Las obsidianas de Ayacucho (colección MacNeish) también están dentro de esta región, a excepción de dos muestras, una CAR No.29 del sitio de la cueva de Tukumachay, que está dentro de la región de la fuente correspondiente a la de Sencca. La

otra excepción también pertenece a este sitio cueva de Tukumachay, la muestra CAR No.30 y está bien separado del grupo de las obsidianas analizadas, que nos permite suponer que esta obsidiana es procedente de otra fuente.

#### 4.3 LA RELACION ISO-QUA EN OBSIDIANAS

Roger G. Burns [17] estableció una correlación entre los parámetros hiperfinos de corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar para rocas y minerales oxidados, donde correlaciona el corrimiento isomérico (ISO) y desdoblamiento cuadrupolar (QUA) en un diagrama. Esta correlación fue aplicada a los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  paramagnéticos, para muestras conteniendo hierro en su composición.

Una versión modificada de este diagrama, para las obsidianas peruanas se presenta en la Figura 4.7, donde se muestra la relación de datos del corrimiento isomérico (ISO) en función del desdoblamiento cuadrupolar (QUA) para los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ .

La figura 4.7 muestra regiones claramente definidas para las coordinaciones de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . Los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  de las muestras obsidianas de la colección MacNeish están en la región de sitios de coordinación tetrahedral con promedio de 0.45 mm/s de QUA y 0.14 mm/s de ISO<sup>1</sup>, valores próximos a los correspondientes de las muestras geológicas. Las muestras de Casa Vieja tienen una pequeña separación pero dentro de la región de la coordinación tetrahedral.

Para el caso muestras CAR No.28 y CAR No.29 (colección MacNeish), encontramos dos sitios de coordinaciones diferentes de los cationes de  $\text{Fe}^{2+}$ , un sitio de coordinación octahedral  $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ , común de las obsidianas [17] (1.87 mm/s de QUA y 1.08 mm/s de ISO en promedio) y otro sitio de coordinación tetrahedral  $\text{Fe}^{2+}(\text{A})$  con los parámetros Mössbauer de 1.83 mm/s de desdoblamiento cuadrupolar y 0.92 mm/s de corrimiento isomérico, ambos en promedio.

---

<sup>1</sup> El corrimiento isomérico es referido al  $\text{Fe}-\alpha$  a temperatura ambiente (TA).

En el caso de las muestras de Maymi y Casa Vieja estos sitios están dentro de la región de coordinación octahedral, así como de las muestras geológicas.

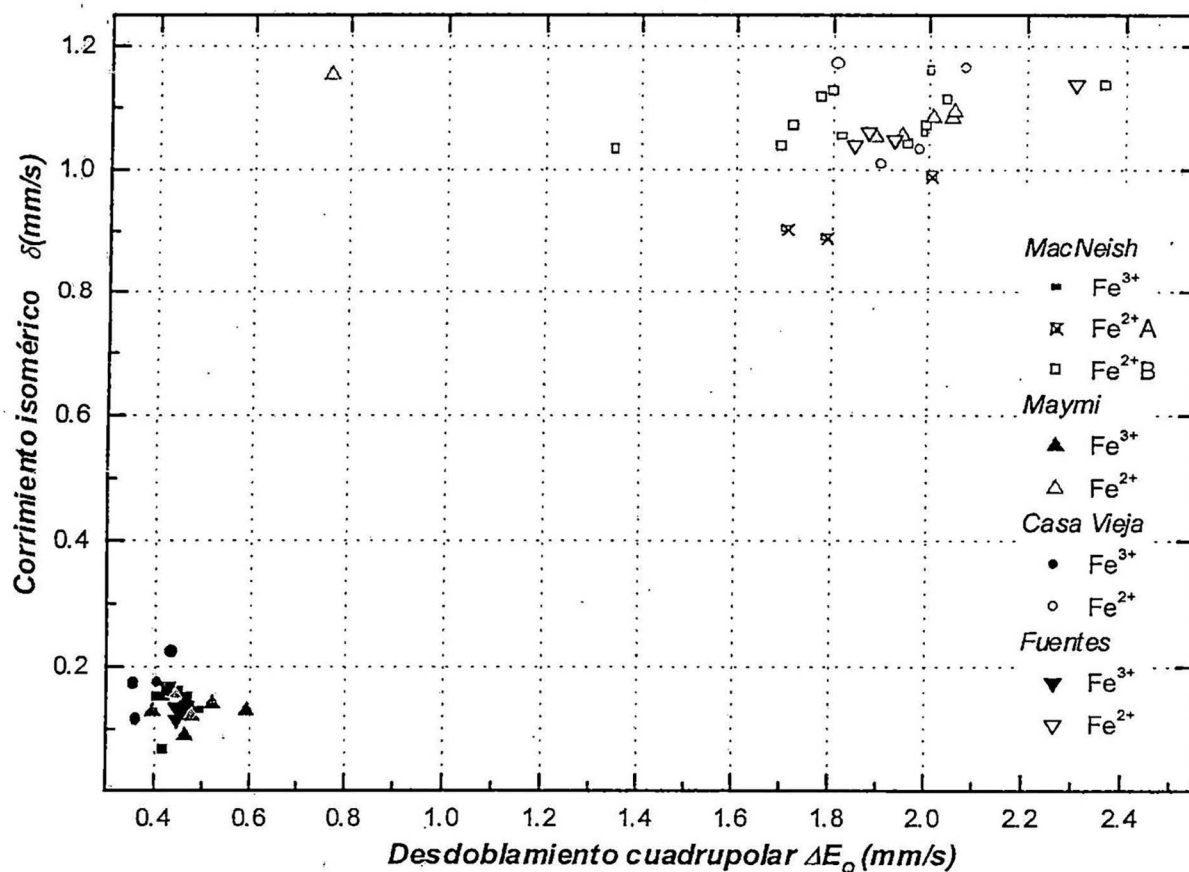


Figura. 4.7 Correlaciones del corrimiento isomérico (ISO) contra el desdoblamiento cuadrupolar (QUA) para los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  en diferentes entornos de coordinación, para las muestras obsidianas arqueológicas y geológicas. El corrimiento isomérico está ajustado respecto al  $\text{Fe-}\alpha$ .

El límite superior del corrimiento isomérico del sitio tetrahedral de  $\text{Fe}^{2+}$  es aproximadamente 0.95 mm/s con algunas discrepancias [17]. El límite superior del corrimiento isomérico del sitio tetrahedral de  $\text{Fe}^{3+}$  es de 0.25 mm/s, como fue descrito por R. Burns [17]. Mientras que el límite inferior del corrimiento isomérico para el sitio octahedral de  $\text{Fe}^{3+}$  es  $\geq 0.29$  mm/s en espectro Mössbauer a temperatura ambiente (TA) calibrado al Fe metálico.

#### 4.4 EL COMPORTAMIENTO DE DELOCALIZACION ENTRE LOS CATIONES DEL Fe.

Ciertas incertidumbres concernientes a sitios de ocupancias de cationes de Fe pueden ser resueltas cuando los parámetros de corrimiento isomérico entre iones de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  son relacionados en entornos de coordinación similar. Correlaciones entre el corrimiento isomérico de los iones férrico y ferroso facilita la identificación a través del análisis de delocalización del electrón térmicamente inducido en muestras (minerales) de valencia mixta  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ . Entonces para las obsidias estudiadas, tenemos estos iones en sitios de diferentes coordinaciones como se muestra en la Figura 4.7. Para ver este comportamiento de delocalización de los sitios de ocupancia en muestras obsidias se correlaciona los corrimientos isoméricos de los sitios  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  dado en la Figura 4.8.

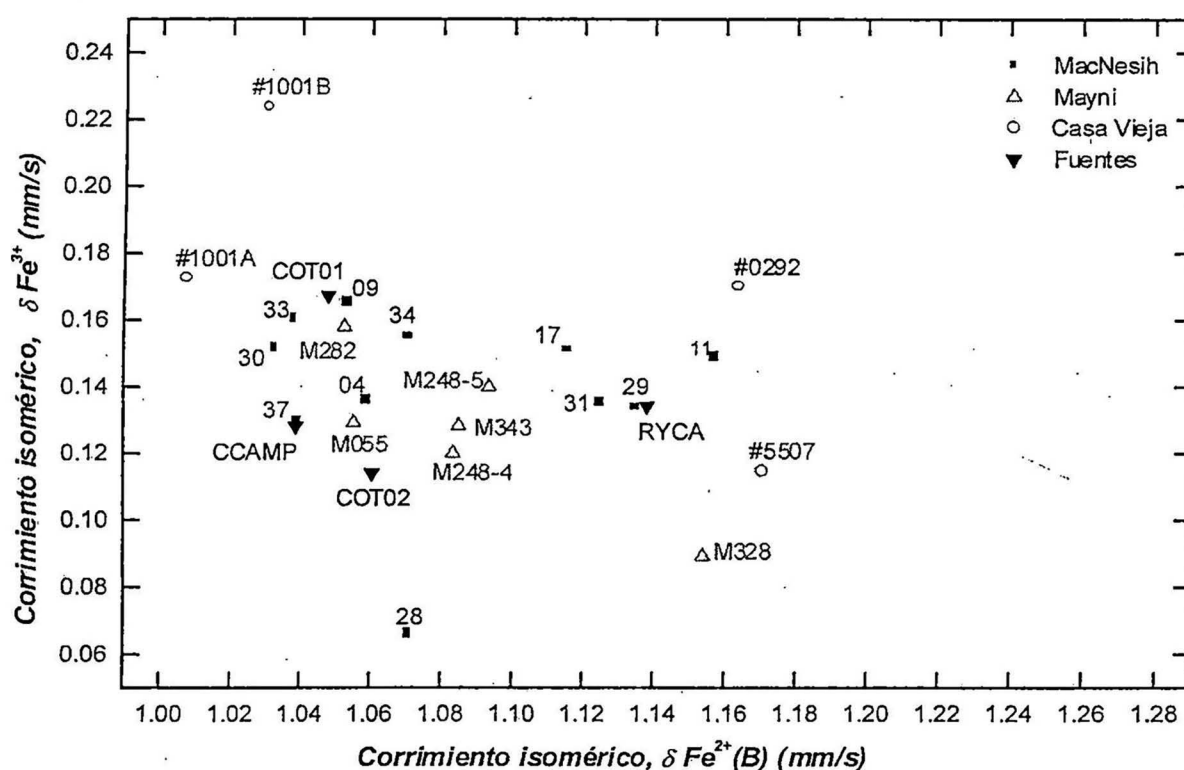


Figura 4.8. Correlación de los corrimientos isoméricos para los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , obtenidos del espectro Mössbauer a temperatura ambiente (TA) de las obsidias peruanas.



El diagrama de la figura 4.8 muestra puntos de datos dispersos, esto es debido a que los iones de Fe en obsidianas están en un estado no totalmente coordinado en su estado de oxidación. La espectroscopia Mössbauer (EM) permite detectar cationes de Fe en estados de oxidación intermedia entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , indicando así el estado amorfo propio de los vidrios (obsidianas). R. G. Burns [17] sostiene que este comportamiento es mejor manifestado con medidas Mössbauer a temperatura variable, donde es posible analizar la variación de las posiciones de los picos e intensidades debido al comportamiento de delocalización entre los cationes de Fe.

#### 4.5 IDENTIFICACION DE OXIDOS DE Fe EN OBSIDIANAS.

Las correlaciones de corrimiento isomérico contra el desdoblamiento cuadrupolar sirven para identificar óxidos e hidróxidos nanofases en muestras rocosas (obsidianas o vidrios volcánicos) oxidadas.

Un gráfico del corrimiento isomérico contra el desdoblamiento cuadrupolar para los sitios magnéticos se representa en la figura 4.9, donde se ve claramente datos puntuales en una región definida para cada tipo de óxido. En las obsidianas peruanas se ve la presencia de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en su mayor parte como muestra G. Longworth y colaboradores[18] en las muestras arqueológicas.

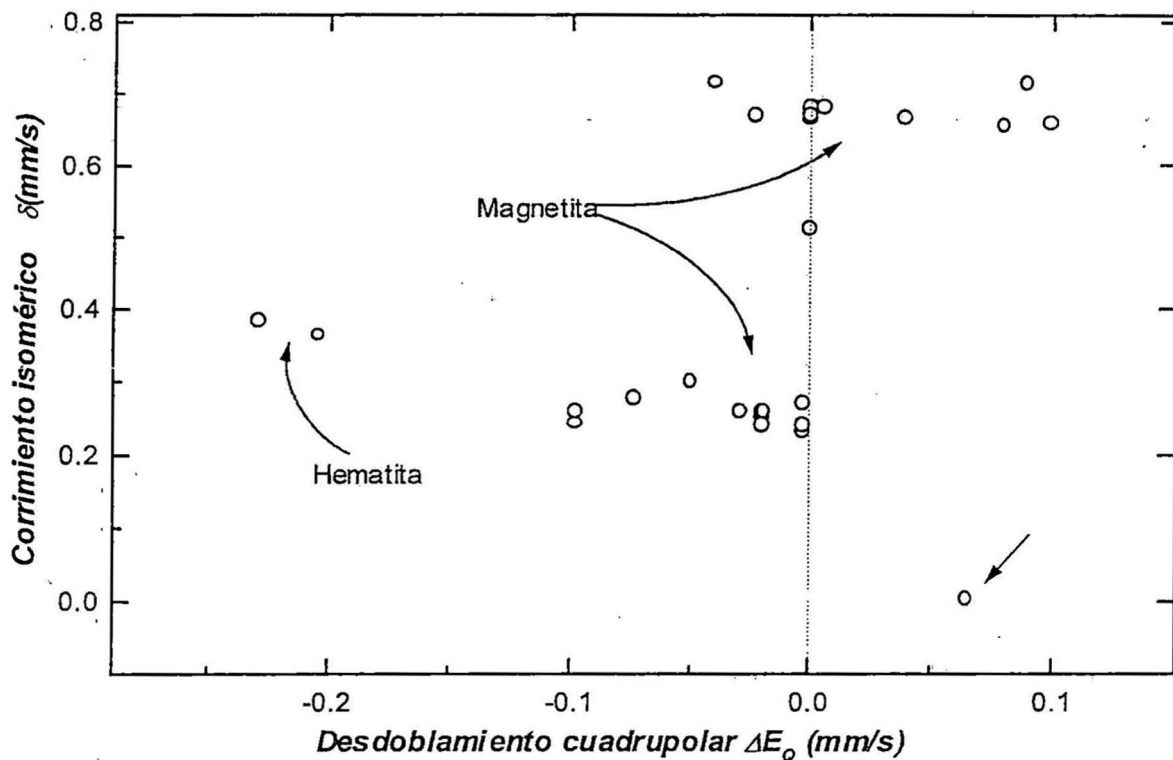
Para las obsidianas procedentes de Ayacucho (MacNeish) encontramos presencia de óxido de Fe (Magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a excepción de las muestras CAR No. 28, 33 y 34. La muestra<sup>1</sup> CAR No.30, contiene Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la cual podría ser asociada al color marrón de esta obsidiana.

Las obsidianas procedentes del sitio Maymi, Ica, también muestran la presencia Fe en forma de óxido, la Magnetita principalmente, a excepción de una muestra M282 que no presenta sitios magnéticos visibles. En este grupo de obsidianas existe una muy particular

---

<sup>1</sup> Muestra de la colección de MacNeish, color marrón rojizo.

de color medio amarillento y de lustre opaco, la muestra M328, que más parece ser de otra familia de vidrio volcánico. Las obsidias arqueológicas de Casa Vieja, todas presentan sitios magnéticos que son atribuidos a los dos sitios de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), para los campos hiperfinos de 46 y 49 T respectivamente.

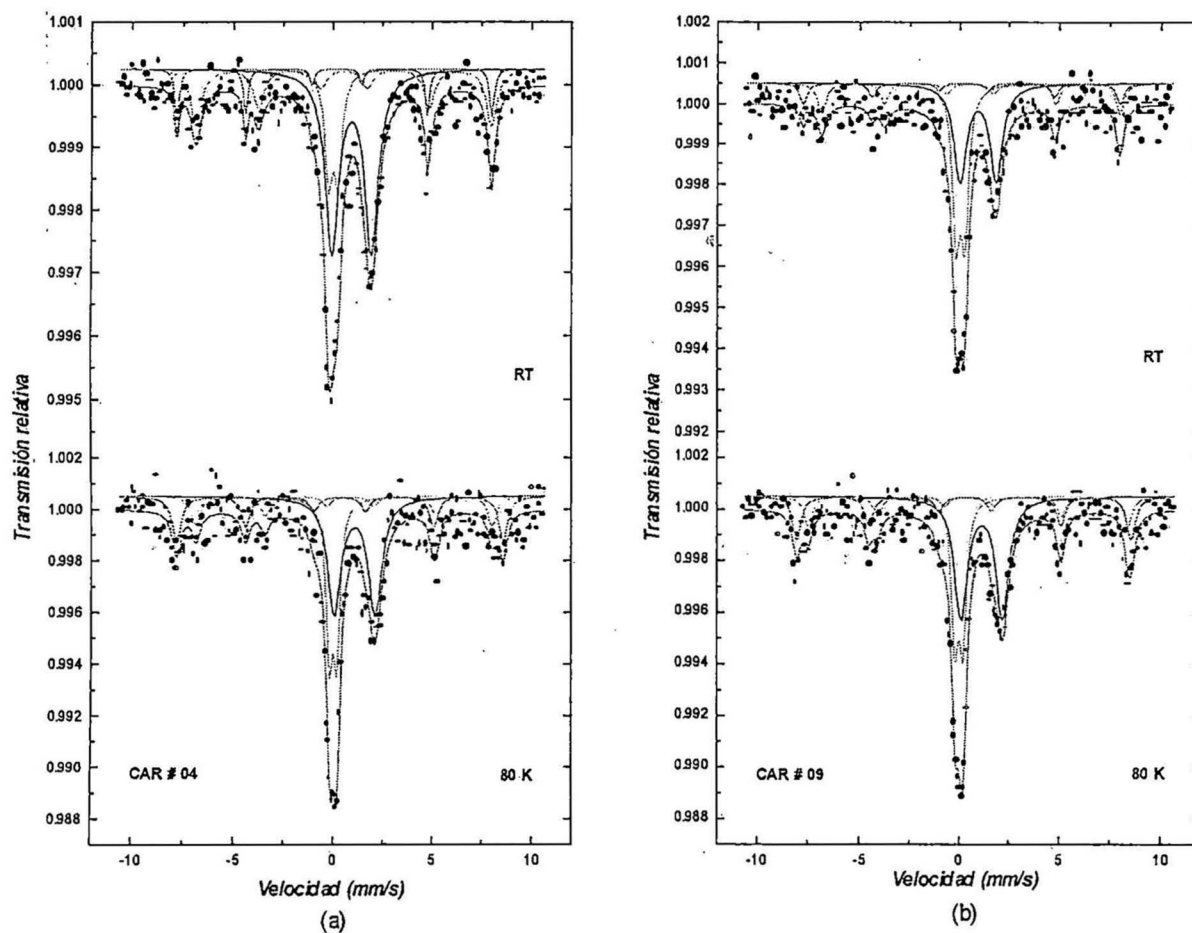


**Figura 4.9** Diagrama de los parámetros Mössbauer para los sitios magnéticos de las obsidias peruanas, mostrando la correlación para los óxidos de Fe. El ISO es respecto a Fe metálico.

Las muestras geológicas no presentan componentes magnéticas visibles debido probablemente a que fueron tomadas sin la intervención de la mano del hombre. Es decir, que la presencia de óxidos en las muestras obsidias peruanas, pueda deberse probablemente a los factores de uso y la edad correspondiente a que fueron utilizadas como artefactos de uso diario, como sostiene R. L. Burguer y colaboradores[05].

#### 4.6 EL COMPORTAMIENTO A TEMPERATURAS BAJAS.

Para ver el comportamiento de las obsidianas a bajas temperatura, las muestras CAR # 04 y CAR # 09, fueron medidas por espectroscopia Mössbauer a una temperatura de 80 K y son mostrados en la figura 4.10.



**Figura. 4.10** (a) Espectros Mössbauer de la muestra CAR # 04 a temperatura ambiente (RT) y a temperatura de 80 K. (b) Espectros Mössbauer de la muestra CAR # 09 a temperatura ambiente (RT) y a temperatura 80 K.

En la figura 4.10 se muestra los espectros de tales muestras a temperatura ambiente y a temperatura de 80 K, donde se observa el comportamiento variante de la Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a bajas temperaturas con el aumento del campo magnético hiperfino,

especialmente el campo alto (sitio B) y con la variación de la fracción de los sitios A y B de la Magnetita R. Bauminger y colaboradores[25].

Los parámetros Mössbauer son dados en la tabla 4.3, donde se ve claramente la variación en los parámetros hiperfinos debido al efecto Doppler de segundo orden en el átomo Mössbauer, en este caso para los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  del Fe, con el aumento de los QUAs para el sitio  $\text{Fe}^{2+}$  y con la disminución para  $\text{Fe}^{3+}$ .

CAR #	Tipo <sup>1</sup>	T (K) <sup>2</sup>	$\Delta E_Q \text{Fe}^{3+}$ (mm/s)	$\Delta E_Q \text{Fe}^{2+}$ (mm/s)	$\delta \text{Fe}^{3+}$ (mm/s)	$\delta \text{Fe}^{2+}$ (mm/s)	$\frac{\text{Area}^{3+}}{\text{Area}^{2+}}$	% $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\chi^2$
CAR 04	A	TA	0.48(1)	1.99(5)	0.14(2)	1.06(5)	0.33(1)	34.13	1.11
CAR 09	A	TA	0.43(1)	1.82(1)	0.17(2)	1.05(1)	0.90(1)	25.76	0.96
CAR 04	A	80	0.38(2)	2.06(3)	0.16(2)	1.25(2)	0.64(2)	33.29	1.12
CAR 09	A	80	0.39(2)	2.09(3)	0.13(1)	1.26(2)	0.61(2)	32.74	1.03

**Tabla 4.3** Parámetros hiperfinos Mössbauer de las muestras CAR # 04 y 09 (Secuencia de Ayacucho) a temperatura ambiente (TA) y 80°K,  $\Delta E_Q \text{Fe}^{3+}$ ,  $\Delta E_Q \text{Fe}^{2+}$  son los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes;  $\delta \text{Fe}^{3+}$ ,  $\delta \text{Fe}^{2+}$  los corrimientos isoméricos.

<sup>1</sup> A, arqueológico; G, geológico.

<sup>2</sup> TA, Temperatura ambiente

## CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo muestran una diferencia clara en la proporción  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , para las muestras CAR No. 17, 30, 33 y 34 de la colección MacNeish respectivamente (muestras de origen arqueológico de Ayacucho).

La correlación QUA-QUA indica que las obsidias arqueológicas de la colección MacNeish, secuencia Ayacucho, están en un rango bien definido, con excepción de los valores de las muestras CAR # 30 y CAR # 29. Desde este punto de referencia éstas se encuentran fuera del rango del grupo de obsidias de la secuencia Ayacucho; lo cual sugiere no estar aparentemente relacionadas en torno a la procedencia de las otras muestras de este grupo.

La correlación QUA-QUA en las obsidias arqueológicas procedentes de las Colecciones Maymi y Casa Vieja, de la Costa Sur, muestra una región definida de valores, con la excepción de la muestra M328. Esta muestra M328 (del grupo de obsidias del sitio Maymi), según los estudios Mössbauer, posiblemente pertenezca a otra familia de vidrios volcánicos, como se puede observar en los diagramas de la figura 4.6 y 4.7. Asimismo la relación QUA-QUA de estas colecciones se encuentra dentro del rango de valores correspondientes a la secuencia Ayacucho.

La correlación de los corrimientos isoméricos con los desdoblamientos cuadrupolares muestra claramente la diferencia entre entornos de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ : naturaleza tetrahedral del sitio  $\text{Fe}^{3+}$  y para el sitio  $\text{Fe}^{2+}$  una coordinación octahedral.

A partir de las correlaciones de los corrimientos isoméricos para los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , se concluye que los iones de Fe en obsidias están en un estado no totalmente coordinado en su estado de oxidación intermedia entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . Esto evidencia la

naturaleza amorfa de las muestras analizadas. Esto podría verse con mayor claridad en un estudio de las muestras variando la temperatura, observando la variación en los espectros. Variación esperada probablemente al comportamiento de delocalización entre los cationes de hierro en los vidrios volcánicos.

La correlación ISO-QUA para las interacciones magnéticas muestra claramente regiones definidas para diferentes tipos de óxidos de Fe. La mayoría de las muestras arqueológicas presentan hierro en forma de óxidos, en algunos casos alcanzan hasta un 50% de hierro en esta forma. Las muestras geológicas de obsidianas, no presentan óxidos visibles.

Las correlaciones de los parámetros hiperfinos de las tres muestras geológicas se encuentran dentro de los rangos correspondientes a las colecciones analizadas.

Sería más esclarecedor medir mayor número de muestras provenientes de estas colecciones para ver si caen dentro de la región definida y si es así una región puede ser definida para obsidianas provenientes de estas colecciones. Así como, sería beneficioso hacer medidas con otras técnicas para concatenar los resultados obtenidos.

## BIBLIOGRAFIA

- [01] **Richard S. MacNeish.** *First anual report of the Ayacucho archaeological-botanic project.* **Fundation 1969.**
- [02] **Richard S. MacNeish.** *Second anual report of the Ayacucho archaeological-botanic project.* **Fundation 1970.**
- [03] **Susana Arce.** *Comunicación personal.* **1998. Perú**
- [04] **Richard L. Burger, Katharina J. Schreiber, Michael D. Glascock and José Ccencho.** The Jampatilla obsidian source: identifying the geological source of Pampas type obsidian artifacts from souther Perú. *Andean Past* 5 225-239 (1998).
- [05] **Richard L. Burger & Frank Asaro.** La Distribución y Procedencia de Artefactos de Obsidiana durante el Periodo Inicial y Horizonte Temprano. *Emergencia de la Civilización en los andes.* **1993 Lima - Perú.**
- [06] **Juan Z. Dávalos P.** *Espectroscopia Mössbauer.* Fundamentos y aplicaciones **1996.**
- [07] **P. Gütlich, R. Link and A. Trautwein.** *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry.* Spring-Verlag Berlin Heidelberg **1978.**
- [08] **T. C. Gibb.** *Principles of Mössbauer Spectroscopy.***1976.**
- [09] **G. K. Wertheim.** *Mössbauer Effect.* Academic Press. **1964**

- [10] **N. N. Greenwood and T. C. Gibb** *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd. London 1971.
- [11] **A. Vértes, L. Korecz and K. Burger**. *Mössbauer Spectroscopy*. 1979. (Studies in physical and theoretical chemistry 5).
- [12] **Dominic P. E. Dickson and Frank J. Berry** *Mössbauer Spectroscopy* © Cambridge University Press 1986.
- [13] **Enver Murad and James H. Johnston** Iron Oxides and Oxyhydroxides. *Mössbauer Spectroscopy Applied To Inorganic Chemistry, Vol 2* 1987
- [14] **R. A. Brand**. (Sold by: WissEl GmbH) *Normos Mössbauer Fitting Program*. 1995.
- [15] **Jean-Rene Regnard, Fernando Chavez-Rivas and Jacques Chappert**. Study of the oxidation and magnetic properties of iron in volcanic glasses: Lipari and Teotihuacan obsidians. *Bull. Mineral.* (1981), 104, 204-210.
- [16] **G. M. Bancroft**, *Mössbauer Spectroscopy: An introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*. McGraw-Hill, 1973.
- [17] **Roger G. Burn** Mineral Mössbauer spectroscopy: Correlations between chemical shift and quadrupole splitting parameters. *Hyperfine Interactions* 91 (1994) 739-745.
- [18] **G. Longworth and S. E. Warren**. The Application of Mössbauer Spectroscopy to the Characterisation of Western Mediterranean Obsidian. *Journal of Archaeological Science* 1979, 6, 179-193.
- [19] **Richard L. Burger, Frank Asaro, Guido Salas and Fred Stross**. The Chivay obsidian source and the geological origin of Titicaca basin type obsidian artifacts. *Andean Past* 5. (1998) 203-224.



- [20] **M. Takeda, K. Sato and T. Tominaga** Iron-57 Mössbauer study of naturally occurring glasses: Japanese obsidians. *Revue de Chimie Minérale* 16 (1979) 400.
- [21] **Richard L. Burger, Frank Asaro, Paul Trawick and Fred Stross.** The Alca obsidian source: The origin of raw material for Cuzco type obsidian artefacts. *Andean Past* 5, (1998) 185-202.
- [22] **S. Petrick, R. B. Scorzelli, A. M. Rossi, G. Poupeau and A. Seelenfreund.** Mössbauer spectroscopy: one clue for the deciphering of obsidian archaeological artefacts provenience?.
- [23] **D. Tenorio, A. Cabral, P. Bosch, M. Jiménez-Reyes and S. Bulbulian** Differences in Coloured Obsidians from Sierra de Pachuca, Mexico. *Journal of Archaeological Science* (1998) 25, 229-234. USA.
- [24] **S. O. Brooks, M. D. Glascock and M. Giesso.** Source of volcanic glass for ancient Andean tools. *Nature* Vol. 386 (1997) 449.
- [25] **R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, and E. Segal** Study of the Low-Temperature in Magnetite and the Internal Fields Acting on Iron Nuclei in Some Spinel Ferrites, Using Mössbauer Absorption. *Physical Review* Vol. 122 No.3 1961.
- [26] **F. Chavez-Rivas, J.R. Régnard and J. Chappert.** Mössbauer study of natural glasses; Lipari and Teotihuacan obsidians. *Journal de Physique* C1 Tom.41 1980 275
- [27] **Jan C. J. Bart, Nicola Burriesci, Franco Cariati, Stefano Cavallaro, Nicola Giordano and Michele Petrera.** Nature and distribution of iron volcanic glasses: Mössbauer and EPR study of Lipari pumice. *Bull. Mineral.* 1982 105, 43-50.

- [28] **F. Aramu, V. Maxia and S. Sergi.** Mössbauer Study of Mount Arci (Sardinia) Obsidian. *Letter al Nouvo Cimento* Vol.36, N.5 (1983).
- [29] **E. Schmidbauer, E. Mosheim and N. Semioschkina.** Magnetization and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Study of Obsidians *Journal of Minerals* Vol.3 No.4 (1986) 256-261.
- [30] **M. Steven Shackley.** Gamma Rays, X Rays and Stone Tools: Some Recent Advances in archaeological Geochemistry. *Journal of Archaeological Science* (1998) 25, 259-270. USA.
- [31] **Brian M.Fagan.** Ancient North America. The archaeology of a continent. **Thames and Hudson Ltd., London 1991, p.42.** (Cultural - Historical Terminology)
- [32] **B.V. Thosar, P.K. Iyengar, J.K.Srivastava and S.C. Bhargava** *Advances in Mössbauer spectroscopy* Applications to Physics, Chemistry and Biology.



# UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

(Universidad del Perú. DECANA DE AMERICA)

## FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

### ACTA DE SUSTENTACION DE TESIS PARA OPTAR

### EL TITULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FISICA

Siendo las 12:00 horas del día 09 de ABRIL de 1999, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas, bajo la Presidencia del Mg. MATEO MARQUEZ JACOME, con la asistencia de los Miembros: Mg. ROBERTO SALAZAR RODRIGUEZ; Y EL Dr. VICTOR A. PEÑA RODRIGUEZ, se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis de Licenciatura en Física (Modalidad c1) del Bachiller:

### CHACHI ROJAS AYALA

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó al Bachiller ROJAS AYALA, a realizar una exposición del Trabajo de Tesis titulado "ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE OBSIDIANAS ARQUEOLÓGICAS PERUANAS"

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente del Jurado, invitó al Bachiller a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado, se invitó al candidato a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura a la calificación obtenida por el Bachiller.

17

*Roberto Salazar*

El Presidente del Jurado Mg. MATEO MARQUEZ JACOME, a nombre de la Nación y de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, declaró al BACHILLER CHACHI ROJAS AYALA LICENCIADO EN FISICA.

Siendo las 14:20, se levantó la Sesión.

*Mateo Marquez Jacome*  
Mg. MATEO MARQUEZ JACOME  
PRESIDENTE

*Roberto Salazar Rodriguez*  
Mg. ROBERTO SALAZAR RODRIGUEZ  
MIEMBRO

*Victor A. Peña Rodriguez*  
Dr. VICTOR A. PEÑA RODRIGUEZ  
MIEMBRO ASESOR

/esg.